JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 50.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des funfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(9. Juli 1894.)

Seite

C. Bechert: Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden (Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von E. v. Meyer) 1

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLII. Ad. Claus u. Alfr. Ammelburg: Meta-ana-Dibromchinolin. IV. m-ana-γ-Tribromchinolin und V. o-m-ana-Tribromchinolin 29

G. Cohn: Regelmässigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten 38

W. Vaubel: Der Benzolkern. II. 58

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

62. J. Lebedeff: Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- und Oelsäure 61

63. N. Saytzeff: Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruca- und Erucasäure. 65

64. M. Joukowsky: Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. 68

65. S. Talanzeff: Zur Geschichte der Behensäure . . . 71

66. M. C. u. Alex. Saytzeff: Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefliger Säure auf Oel- und Erucasäure. 73

67. Alex. Saytzeff: Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erucasäure und der mit ihnen isomeren Säuren 81

Seite

C. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren . 87
A. Deninger: Ueber o-Oxydiphenylamin 89
R. Walther: Ueber synthetische Versuche mittelst Natrium und Nitrilen 91
G. Herfeldt: Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums 93
S. Marchlewski: Zur Constitution der Anilinverbindung der Glukose 95

Drittes, viertes und fünftes Heft.

(9. August 1894.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

IX. C. Broche: Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils . . . 97
J. W. Brühl: Studien über Tautomerie 119
M. Fileti: Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs 222
L. Lederer: Eine neue Synthese von Phenolalkoholen . . 223
R. v. Rothenburg: Pyrazolon und Isopyrazolon 227
Derselbe: Ueber Phenylisoxazolonimid 231

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXLIII. Ad. Claus u. H. Howitz: Ueber β-Bromchinolin und γ-Bromchinolin 232
CXLIV. Ad. Claus: Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits 239

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(15. September 1894.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

19. Th. Curtius u. G. M. Dedichen: Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat 241
20. Th. Curtius: **Hydrazide und Azide organischer Säuren.** I. Abhandlung 275
21. II. Abhandlung. G. Struve: Ueber Benzhydrazid . 295
22. Th. Curtius u. F. Schrader: Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids 311

Seite

W. Vaubel: Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom. I. 347
Derselbe: Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe 351
Derselbe: Der Benzolkern. III. 362
Derselbe: Ueber das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom 367
M. Fileti u. G. Ponzio: Ueber das 2,3-Undekadion . . 370
M. Fileti u. G. Baldracco: Ueber die Constitution der Oxybehensäure (Ketobehensäure) 378
G. Gustavson: Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen 380
C. Haeussermann: Notiz über das ameisensaure Chromoxyd 383

Neuntes und zehntes Heft.

(1. November 1894.)

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

32. Abhandlung. F. Stohmann u. R. Schmidt: Ueber den Wärmewerth des Glycogens 385
33. Abhandlung. F. Stohmann u. H. Langbein: Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und $C_8H_8O_3$ 387
J. Finckh u. M. Schwimmer: Ueber Abkömmlinge des Auramins 401
J. Troeger: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Reductionsprodukte des starren α-Dichlorcyanäthyls 446
R. Schneider: Ueber das Atomgewicht des Wismuths . . 461
A. Hesse: Reuniol, ein neuer Terpenalkohol 472
A. Deninger: Ueber Darstellung von Benzoësäureanhydrid 479
Berichtigung von Ad. Claus 480

Elftes und zwölftes Heft.

(30. November 1894.)

N. Kurnakow: Ueber complexe Metallbasen. I. Abhandlung 481

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

23. Th. Curtius: Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung. I. Abhandlung 508

Seite

Th. Curtius: Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung. II. Abhandlung.

24. F. Wirsing: Ueber das Pyrazolin und einige seiner Derivate 531

J. Bertram u. H. Walbaum: Ueber das Resedawurzelöl (Mittheilungen aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co.) 555

H. Loesner: Zwei neue Laboratoriumsapparate. 561

Derselbe: Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen 563

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLV. Ad. Claus: Die sogenannte Stereochemie des Stickstoffs und J. H. van't Hoff 567

Berichtigung 576

Register 577

Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden;

von

C. Bechert.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von E. von Meyer.)

Die folgenden Versuche sind auf Anregung des Hrn. Prof. von Meyer und im Anschluss an die mannigfaltigen Untersuchungen über die Condensation von Aldehyden und Säuren, insbesondere an die in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit von Carrick über Cyanzimmtsäure[1]) ausgeführt worden.

I.

Einwirkung von Formaldehyd auf Aethylencyanid:

Methylendisuccinimid: $\left(C_2H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}N\right)_2 CH_2$.

Statt Formaldehyd wurde der polymere Paraformaldehyd angewandt, der unter den obwaltenden Bedingungen leicht, sobald die Reaction beginnt, in Formaldehyd zerfällt und so im nascirenden Zustande wirkt.

10 Grm. Aethylencyanid wurden zugleich mit 12 Grm. Paraformaldehyd in ca. 40 Grm. Eisessig gelöst, und zu der mässig warmen Flüssigkeit einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure gefügt. Versetzt man die gekühlte Lösung mit kalter Schwefelsäure, so geht die Reaction ziemlich langsam von

[1]) Bd. 45, 500.

statten, und es dauert 2—3 Tage, ehe sich unter langsamem Entweichen von Formaldehyd Krystalle abscheiden. Giebt man jedoch zu der heissen Eisessiglösung die Schwefelsäure von etwa 15°—20°, oder dieselbe gar heiss hinzu, so geht die Reaction in heftigster Weise vor sich, wobei unter starker Bräunung der Lösung der Formaldehyd auf einmal in Reaction tritt. Es empfiehlt sich daher, die Versuche bei Zimmertemperatur anzusetzen und nach einiger Zeit ein Mal gelinde zu erwärmen. Dadurch erreicht man, dass die Reaction in etwa zwei Stunden beendet ist, wobei sich grosse, wohl ausgebildete Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Dieselben wurden auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, das einen Theil derselben löste; sowohl in diesem Waschwasser, als auch in der ursprünglichen Mutterlauge konnte Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, nachgewiesen werden. Der auf dem Filter zurückbleibende Körper, der sich in Alkohol und heissem Wasser leicht löst, wird aus letzterem umkrystallisirt und scheidet sich dabei in monoklinen Pyramiden, die zum Theil mit basischem Pinakoid versehen sind, aus. Er reagirt neutral, schmilzt bei 270° noch nicht und ist, auf Platin erhitzt, scheinbar unzersetzt flüchtig.

0,1900 Grm. Substanz gaben bei 11° und 753 Mm. Druck 22,1 Ccm. = 13,76 % N.

0,2466 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Druck 28,2 Ccm. = 13,46 % N.

0,1502 Grm. Substanz gaben 0,2832 Grm. CO_2 = 51,39 % C und 0,0682 Grm. H_2O = 5,06 % H.

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit denen der Formel $C_9H_{10}N_2O_4$ überein.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,43	51,39 %
H	4,76	5,06 „
N	13,33	13,46 %—13,76 %.

Zur Ermittelung der Constitution des Körpers wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure, 1 Theil conc. Schwefelsäure + 2 Theile Wasser, destillirt, wobei in der Vorlage Formaldehyd, in Wasser absorbirt, durch Geruch und seine reducirenden Wirkungen nachzuweisen war. Die im Destillationskolben zurückbleibende Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystalle ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 181°

schmelzen. Dieselben geben, mit Ammoniak versetzt und durch Eindampfen von überschüssigem Ammoniak befreit, mit Eisenchlorid die charakteristische Fällung von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Die ausgeschiedenen Krystalle waren demzufolge Bernsteinsäure. Im Filtrat dieser Krystalle wurde Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, nachgewiesen.

Nach der Entstehung und Zersetzung des Körpers ist an der oben angenommenen Constitution kaum zu zweifeln. Seine Entstehung erklärt sich durch die Annahme, dass das aus Aethylencyanid durch Eintritt von Wasser und Ausscheidung von Ammoniak entstandene Succinimid sich mit Formaldehyd condensirt:

$$2\,C_2H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\end{>}NH + CH_2O = H_2O + \left(C_2H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\end{>}N\right)_2 CH_2.$$

Das Methylendisuccinimid ist ein äusserst beständiger Körper: Chromsäure, sowohl in wässriger, wie in Eisessiglösung, vermag dasselbe nicht anzugreifen. Desgleichen wird es von rauchender Salpetersäure selbst beim Erhitzen nicht zerstört, und beim Einleiten von salpetriger Säure in seine Lösung, resp. Suspension in Eisessig, konnten nur Spuren von entstandener Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Brom wirkt in der Kälte nicht auf dasselbe ein; erst im Rohr zugleich mit Wasser erhitzt, zerlegt es das Imid, wie nachgewiesen wurde, in Bernsteinsäure, Bromammonium und Kohlensäure.

Auch durch diese Zersetzung dürfte nachgewiesen sein, dass hier wirklich Methylendisuccinimid vorliegt.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Aethylencyanid.

Molekulare Mengen von Aethylencyanid (6 Grm.) und Benzaldehyd (7 Grm.) wurden in 50—60 Ccm. absolutem Alkohol gelöst und dazu ca. 1,5 Grm. Natrium, in Form vnn Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nach und nach hinzugefügt. Nach etwa zwei Tagen schied sich eine salbenartige Masse ab, und im Filtrat dieses Produktes schieden sich auf weiteren Zusatz von Benzaldehyd geringe Mengen eines graubraunen, feinen, hartkörnigen Niederschlages aus. Dieser wurde aus heissem Alkohol, in welchem er sich schwer löst, umkrystalli-

sirt, wobei er sich in grauen, durchsichtigen Blättchen abschied, die bei 225° unter Zersetzung schmolzen.

Da mehrere Ansätze verschiedene Resultate lieferten, indem sich manchmal nur geringe Mengen dieses salbigen Niederschlages bildeten, manchmal der oben erwähnte bei 225° sich zersetzende Körper gar nicht entstand, ein drittes Mal sich zugleich faserig verflochtene, feine, gelbe Nädelchen bildeten, und da diese Versuche bei verschiedenen Temperaturen angesetzt worden waren, so musste durch besondere Versuche der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Reaction ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden molekulare Mengen von Aethylencyanid, Benzaldehyd und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einmal in Eis gekühlt zur Reaction gebracht, das andere Mal wurde das Natriumäthylat heiss zu der angewärmten alkoholischen Lösung gebracht. In beiden Fällen verlief die Reaction ganz verschieden von einander, und daher mögen sie auch getrennt von einander behandelt werden.

a) Condensation in der Kälte.

Verbindung: $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Wie schon oben bemerkt, wurden molekulare Mengen von Aethylencyanid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei 0° mit einem Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung von 0° nach und nach versetzt. Aus der gelb bis roth gefärbten Lösung schieden sich nach zweitägigem Stehen geringe Mengen von blumenkohlartig angehäuften, schmutziggelben Krystalldrusen ab, die sich unter dem Mikroskop als ganz feine, filzartig verflochtene Nädelchen erwiesen. Die Ausbeuten an Rohmaterial sind sehr gering; sie betrugen, selbst wenn die Mutterlauge noch Wochen lang stand, und Benzaldehyd noch hinzugefügt wurde, höchstens 15% der berechneten Ausbeuten. Der so gewonnene Körper ist in Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Wasser unlöslich. Am besten lässt sich der Körper aus 70procentigem Alkohol umkrystallisiren, wobei er sich in schönen, seideglänzenden, gelben, filzartig verflochtenen Nädelchen abscheidet. Er reagirt neutral und schmilzt bei 214°.

Der Körper ist sehr schwer verbrennbar; zur Erzielung guter Resultate mussten die Analysen im Bajonettrohr ausgeführt werden.

0,1226 Grm. Substanz gaben bei 12° und 761 Mm. Druck 8,5 Ccm. = 8,24 % N.

0,1040 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Druck 7,5 Ccm. = 8,49 % N.

0,2261 Grm. Substanz gaben bei 12° und 751 Mm. Druck 16 Ccm. = 8,30 % N.

0,1473 Grm. Substanz gaben 0,4084 Grm. CO_2 = 75,61 % C und 0,0898 Grm. H_2O = 6,77 % H.

0,1762 Grm. Substanz gaben 0,4900 Grm. CO_2 = 75,75 % C und 0,1087 Grm. H_2O = 6,85 % H.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$:		Gefunden:	
C	75,45	—	75,75	75,61 %
H	6,59	—	6,85	6,77 „
N	8,38	8,24	8,49	8,30 „.

Beim Erhitzen des Körpers mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° konnte nur Benzaldehyd und Ammoniak bestimmt nachgewiesen werden. Um einen weiteren Anhalt für die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erhalten, wurde versucht, in dem durch Salzsäure entstandenen Zersetzungsprodukte etwa entstandene Bernsteinsäure nachzuweisen; doch gelang es, trotz der sorgfältigsten Untersuchungen, nicht, auch nur eine Spur davon zu erhalten. Deshalb dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Aethylencyanid gar nicht als solches in Reaction getreten ist, sondern nur das daraus resultirende Ammoniak. Die Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2$ erscheint daher als ein Condensationsprodukt von drei Molekülen Benzaldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak, die sich unter Wasseraustritt vereinigt haben:

$$3C_6H_5.CHO + 2NH_3 - H_2O = C_{21}H_{22}N_2O_2.$$

Eine Bestimmung des Molekulargewichts dieses Körpers konnte den besten Aufschluss darüber geben, ob in der angegebenen Weise die beiden Ingredienzien sich vereinigt hätten. In Folge dessen wurden nach der Methode Raoult-Beckmann die Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Als Lösungsmittel konnte Eisessig nicht verwandt werden, da sich der Körper wohl darin löst, sich aber vor dem Gefrieren des

Eisessigs wieder ausscheidet. Nur Nitrobenzol liess sich als Lösungsmittel gut anwenden. Die Lösungen wurden annähernd einprocentig hergestellt.

0,2324 Grm. Substanz gaben in 23,3508 Grm. Nitrobenzol eine Depression von 0,195°, wonach sich für M = 361 ergiebt. 0,1956 Grm. Substanz gaben in 19,4800 Grm. Nitrobenzol eine Depression von 0,205°, welcher M = 348 entspricht. — Die obige Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ verlangt M = 334, während im Mittel gefunden wurde M = 354.

Um über die Constitution der Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, Derivate desselben darzustellen. Es wurde sowohl Acetylchlorid als auch Benzoylchlorld darauf einwirken gelassen; doch konnte ein positives Resultat nicht erzielt werden. Auch mit Acetanhydrid bildete der Körper nur schmierige Produkte, die nicht weiter verarbeitet werden konnten.

Vielleicht ist die obige Verbindung durch Condensation von einem Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen des Additionsproduktes von Ammoniak und Benzaldehyd entstanden:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.C(OH)H(NH_2) = H_2O + C_6H_5.CH(C_6H_5.C(OH)NH_2)_2.$$

b) Condensation von Aethylencyanid und Benzaldehyd in der Wärme:

α-Benzal-β-Cyanpropionsäureamid.

$$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ C(CH.C_6H_5).CONH_2. \end{array}$$

6 Grm. Aethylencyanid wurden mit 7 Grm. Benzaldehyd in absolutem Alkohol von 50° gelöst, und zu der warmen Flüssigkeit 1,5 Grm. Natrium als Natriumäthylat, unmittelbar nach der Lösung in Alkohol, auf ein Mal zugefügt, wobei unter starker Erwärmung und Bräunung der Lösung heftige Reaction eintrat. Nach einiger Zeit schied sich der Eingangs erwähnte salbige Niederschlag ab, der mit hartkörnigen, grauen Krystalldrusen durchsetzt war; die letzteren wurden von ersterem durch Auftragen auf Thonplatten befreit. Unterm Mikroskop erwiesen sie sich als eine Anhäufung von schmutzig grauen, durchsichtigen, quadratischen Blättchen. Dieselben sind in Wasser, Aether, Petroläther und Benzol unlöslich, in

heissem Alkohol äusserst schwer löslich und werden aus demselben nicht rein, sondern wieder als graues Krystallpulver erhalten. In heissem Eisessig dagegen sind sie leicht löslich und krystallisiren aus demselben in weissen, seideglänzenden Nädelchen aus, die sich in der Mutterlauge schneeballartig zusammenlagern. Der so rein erhaltene Körper verkohlt bei etwa 260°.

Zur Analyse wurde der getrocknete Körper sorgfältig von dem fest anhaftenden Eisessig befreit, indem er acht Tage im Exsiccator über Kalilauge stehen gelassen wurde. Diese Verbindung ist in noch höherem Maasse schwer verbrennbar als die vorher beschriebene, weshalb bei den langandauernden Verbrennungen im geschlossenen Rohr der Wasserstoff zu hoch gefunden wurde, während im offenen Rohr der Kohlenstoffgehalt um 1 %—1,5 % zu gering ausfiel, der Wasserstoffgehalt jedoch richtig ermittelt wurde.

0,2416 Grm. Substanz gaben bei 17° und 749 Mm. Druck 37,7 Ccm. = 15,0 % N.

0,1709 Grm. Substanz gaben bei 17° und 749 Mm. Druck 22,8 Ccm. = 15,25 % N.

0,1134 Grm. Substanz gaben 0,2989 Grm. CO_2 = 71,88 % C und 0,0630 Grm. H_2O = 6,16 % H.

0,1896 Grm. Substanz gaben 0,5002 Grm. CO_2 = 71,93 % C und 0,0988 Grm. H_2O = 5,75 % H.

Im offenen Rohr gaben:

0,1800 Grm. Substanz 0,0908 Grm. H_2O = 5,61 % H.

0,2074 Grm. Substanz 0,1028 Grm. H_2O = 5,5 % H.

Die gefundenen Zahlenwerthe entsprechen am besten der Formel $C_{11}H_{10}N_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:			
C	71,61	71,88	71,93 %	—	—
H	5,38	6,16	6,75	5,61	5,5 %
N	15,05	15,00	15,25 %.	—	—

Die so empirisch ermittelte Formel kommt einem Condensationsprodukt von je einem Molekül Aethylencyanid und Benzaldehyd zu, indem diese sich unter Wasseraustritt condensiren, dann aber die Elemente des Wassers wieder aufnehmen, gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix} + C_6H_5 . CHO = \begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ C(CH . C_6H_5) . CONH_2. \end{matrix}$$

Dieser Körper sollte nach seiner Zusammensetzung im Gegensatz zu dem in der Kälte gewonnenen leicht verseifbar sein und dabei Bernsteinsäure liefern. Deshalb wurde er mit Kalilauge erwärmt, wobei er Ammoniak abgab. Ausserdem entstand ein Oel, das bald verharzte und intensiv nach Benzaldehyd roch. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Er schmolz bei 181° und erwies sich dem Aussehen und allen Reactionen nach als Bernsteinsäure.

Gegen verdünnte Säuren ist das obige Produkt beständiger, denn es löst sich in verdünnter Salzsäure und scheidet sich beim Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wieder in feinen Nadeln aus, welcher Umstand auch zum Reinigen von Rohmaterial benutzt werden kann.

Durch concentrirte Säuren, zumal durch Salpetersäure, wird er zersetzt, wobei Ammoniak und Bernsteinsäure nachgewiesen werden konnten. Auch durch salpetrige Säure, die in die Eisessiglösung eingeleitet wurde, um das vorliegende Amid in die zugehörige Säure überzuführen, wurde die Verbindung gänzlich zersetzt.

Molekulargewichtsbestimmung des Condensationsproduktes.

0,2000 Grm. Substanz gaben in 20,0588 Grm. Eisessig eine Depression von 0,17°, was M = 229 ergiebt.

0,1653 Grm. Substanz gaben in 16,4224 Grm. Eisessig eine Depression von 0,17°, wonach M = 231 berechnet wird.

Da das erwartete Molekulargewicht aber 186 ist, so kann man annehmen, dass das gefundene Molekulargewicht das der Verbindung + 1 Mol. Lösungsmittel ist, welches alsdann zu 246 berechnet wird. Derartige Fälle kommen bekanntlich öfters vor.

Ein Derivat der Verbindung darzustellen, gelang hier ebenso wenig, wie bei der vorigen Verbindung.

Condensation von Anisaldehyd und Aethylencyanid: p-Methoxybenzalsuccinamid.

$$C_6H_4(OCH_3).CH=C.CONH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2.CONH_2$$

Bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, mit kleinen Quantitäten, etwa 3—5 Grm. zu arbeiten. Molekulare Mengen von

Aethylencyanid und Anisaldehyd wurden in Alkohol gelöst, und dazu nach und nach ein Molekül frisch bereitete Natriumäthylatlösung heiss zugefügt. Nach längerem Stehen setzt sich aus der dunkelbraun gefärbten Lösung ein gelbbrauner, salbiger Niederschlag ab, der nach und nach compacter wird, so dass er abgesaugt werden kann. Derselbe ist in Wasser und Aether nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und wurde aus letzterem umkrystallisirt, wobei er sich in weissen, seideglänzenden Nädelchen abschied. Der kaum basisch reagirende Körper schmilzt bei 255°.

0,1352 Grm. Substanz gaben bei 18° und 754 Mm. Druck 14,6 Ccm. = 12,37 % N.

0,2446 Grm. Substanz gaben bei 17° und 754 Mm. Druck 25,8 Ccm. = 12,14 % N.

0,1190 Grm. Substanz gaben 0,2708 Grm. CO_2 = 62,01 % C und 0,0648 Grm. H_2O = 6,06 % H.

0,2066 Grm. Substanz gaben 0,4674 Grm. CO_2 = 61,7 % C und 0,1156 Grm. H_2O = 6,21 % H.

Die gefundenen Zahlenwerthe genügen der Formel: $C_{12}H_{14}N_2O_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	61,54	62,01	61,7 %
H	5,98	6,06	6,21 „
N	11,96	12,37	12,14 „.

Man kann aus dieser empirisch gefundenen Formel schliessen, dass ein Condensationsprodukt von einem Molekül Aethylencyanid und einem Molekül Anisaldehyd vorliegt, die sich unter Wasseraustritt vereint haben, dafür aber zwei Moleküle Wasser aufgenommen haben.

$$\underbrace{C_6H_4.(O.CH_3).CH{=}\underset{\displaystyle CH_2.CN}{\underset{|}{C}}.CN}_{\text{primäres Produkt}} + 2H_2O = C_6H_4(O.CH_3).CH{=}\underset{\displaystyle CH_2.CONH_2}{\underset{|}{C}}.CONH_2.$$

Die manchen primären Amiden zukommende Eigenschaft, mit verdünnten Säuren Additionsprodukte zu bilden, kommt auch dem vorliegenden Körper zu. Mit verdünnter Salpetersäure mässig erwärmt, geht er in Lösung, und beim Erkalten derselben scheiden sich hellgelbe, feine Nädelchen von 181° Schmelzpunkt aus. Durch Wasser, zumal bei Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, wird daraus die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet.

0,1633 Grm. Substanz gaben bei 15° und 751 Mm. Druck 20,2 Ccm. = 14,31 % N.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$, HNO_3:	Gefunden:
N	14,14	14,31 %.

Mit verdünnter Salzsäure in gleicher Weise behandelt, bildet das Amid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salzsäureadditionsprodukt von 240° Schmelzpunkt.

0,3932 Grm. Substanz gaben 0,2066 Grm. AgCl = 12,86 % Cl.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	13,12	12,86 %.

Weitere Derivate darzustellen, gelang nicht; doch dürfte auf Grund der vorliegenden Zahlen an der oben angeführten Constitution kaum zu zweifeln sein.

Versuche, Aethylencyanid mit anderen Aldehyden, z. B. Zimmt- und Acetaldehyd, sowie mit Acetophenon zu condensiren, blieben erfolglos.

II.

Condensation von Aldehyden und Cyanessigester.

Zur Anwendung gelangten Anisaldehyd, Zimmtaldehyd, Furfurol, Piperonal und Salicylaldehyd; insbesondere mit letzterem wurden bemerkenswerthe Resultate erzielt. Man kann die dabei erhaltenen Condensationsprodukte, mit Ausnahme des mit Salicylaldehyd entstandenen, als Derivate der α-Cyanacrylsäure, resp. deren Aethylester betrachten, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch die verschiedenen Aldehydradikale substituirt ist.[1])

Condensation von Anisaldehyd und Cyanessigester: p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäureester.

$$C_6H_4.(OCH_3).CH=C.(CN).COOC_2H_5.$$

2 Grm. Cyanessigester und 2,5 Grm. Anisaldehyd wurden in ca. 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung

[1]) Es möge bemerkt werden, dass die Wahrnehmung Carrick's, wonach die besten Ausbeuten beim Arbeiten mit kleinen Quantitäten der Ingredienzien, etwa 5—5 Grm., erzielt werden, auch von mir bestätigt worden ist.

wurden 0,01—0,02 Grm. Natrium als frisch bereitete Natriumäthylatlösung tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Lösung einen Tag gestanden hatte, waren aus derselben deutlich triklin ausgebildete Krystalle von lichtgelber Farbe ausgeschieden. Die Ausbeute war bei allen Ansätzen gut; sie betrug 80%—85% der berechneten. Der entstandene Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden Esters, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde, liegt bei 85°. Durch Kochen mit Wasser wird er in seine Componenten zerlegt.

0,1784 Grm. Substanz gaben bei 18° und 757 Mm. Druck 9,8 Ccm. = 6,26 % N.

0,1580 Grm. Substanz gaben 0,3904 Grm. CO_2 = 67,38 % C und 0,0824 Grm. H_2O = 5,79 % H.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
C	67,53	67,38 %
H	5,63	5,79 „
N	6,06	6,26 „.

Hieraus ergiebt sich, dass das erwartete Condensationsprodukt, aus gleichen Molekülen Anisaldehyd und Cyanessigester entstanden, vorliegt.

$$C_6H_4(O.CH_3).CHO + CH_2.(CN).COOC_2H_5 = H_2O + C_6H_4(O.CH_3).CH{=}C.(CN).COOC_2H_5.$$

Darstellung der p-Methoxyphenyl-α-Cyanacrylsäure: $C_6H_4(O.CH_3).CH{=}C.(CN).COOH$.

Um aus dem Ester die freie Säure zu erhalten, wurde zunächst das Kaliumsalz der letzteren durch Verseifen des ersteren dargestellt. Hierzu wurde derselbe in der genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst, und in die heisse Lösung die auf ein Molekül Ester berechnete Menge alkoholischen Kalis heiss zugegeben. Es schied sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der beim Erkalten der Lösung zunahm. Dass nur das Carboxäthyl $COO.C_2H_5$ verseift worden ist, die Cyangruppe also intact geblieben ist, zeigt schon die Zusammensetzung des Silbersalzes, welches aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt wurde.

0,4554 Grm. Silbersalz gaben 0,1600 Grm. Ag = 35,1 % Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_8NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	34,84	35,1 %.

Um aus dem Kaliumsalz die freie Säure zu erhalten, wurde dasselbe in Wasser von etwa 80° gelöst, und zu dieser Lösung Essigsäure hinzugefügt. Die Säure schied sich darauf sofort als honiggelber, flockiger Niederschlag aus, welcher mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei sich die reine Säure in schön ausgebildeten gelben Nadeln von 226° Schmelzpunkt ausschied. Die Säure ist sehr schwer verbrennbar; daher mussten die Analysen im Bajonettrohr vorgenommen werden.

0,2826 Grm. Substanz gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 17,4 Ccm. = 7,14 % N.

0,3267 Grm. Substanz gaben 0,2128 Grm. CO_2 = 65,14 % C, und 0,1390 Grm. H_2O = 4,72 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$:	Gefunden:
C	65,02	65,14 %
H	4,43	4,72 „
N	6,89	7,14 „.

Die vorliegende Säure ist im Gegensatz zum Ester in Chloroform schwer löslich. Rauchende Salpetersäure führt dieselbe in Nitranissäure über, was durch den Schmelzp. 186° und durch das Aussehen derselben nachgewiesen wurde.

Aus dem Kaliumsalz lässt sich leicht eine Reihe von Metallsalzen darstellen; so erhält man durch essigsaures Blei ein weisses Bleisalz, durch Chlorbaryum ein weisses Baryumsalz, durch Eisenchlorid ein orangefarbenes Eisensalz, durch schwefelsaures Kupfer ein lichtgrünes Kupfersalz; ferner wurden das Zinnsalz, das Quecksilber- und Kalksalz in Form weisser amorpher Fällungen gewonnen.

Verhalten des p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Da sich der von Carrick dargestellte α-Cyanzimmtsäureester gegen Brom unerwarteter Weise ganz indifferent verhielt, so lag es natürlich nahe, auch den vorliegenden Ester auf sein Verhalten gegen Brom zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in der genügenden Menge kalten Chloroforms gelöst, und zwei Moleküle Brom, gleichfalls in wenig Chloro-

form gelöst, hinzugefügt. In dem verschlossen gehaltenen Gefäss zeigte sich reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Als das Gemisch etwa 12 Stunden lang gestanden hatte, schieden sich aus demselben weisse Nadeln aus. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so als weisse, seideglänzende Nadeln von 185° Schmelzpunkt erhalten.

0,2258 Grm. Substanz enthielten 0,05902 Grm. Br = 26,14 % Br.
0,2010 Grm. Substanz enthielten 0,0529 Grm. Br = 26,01 % Br.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_3Br$:	Gefunden:	
Br	25,81	26,14	26,01 %.

Jedenfalls hat sich zuerst das Additionsprodukt

$$C_6H_4 . (OCH_3) . CHBr . CBr . (CN) . COOC_2H_5$$

gebildet, welches dann durch Abspaltung von Bromwasserstoff in

$$C_6H_4(O . CH_3) . CBr \equiv C . (CN) . COOC_2H_5$$

übergegangen ist.

Im Gegensatz zu obigem Ester verhält sich die p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäure gegen Brom unter gleichen Bedingungen indifferent. Da dieselbe in Chloroform fast unlöslich ist, so wurde absoluter Alkohol bis zur Lösung zugefügt, und dann Brom auf sie einwirken lassen. Obgleich das Gemisch lange Zeit stehen gelassen wurde, konnte doch nur die ursprüngliche Säure aus der Lösung durch Eindampfen wiedergewonnen werden.

Condensation von Zimmtaldehyd und Cyanessigester: Cinnamenyl-α-cyanacrylsäureester:

$$C_6H_5 . CH \equiv CH . CH \equiv C . (CN) . COOC_2H_5.$$

Molekulare Mengen von Zimmtaldehyd (6 Grm.) und Cyanessigester (5 Grm.) wurden in ca. 25 Grm. absolutem Alkohol gelöst, und hierzu, wie im vorigen Falle, ganz geringe Gewichtsmengen Natrium als Aethylat in alkoholischer Lösung zugefügt. An der Einfallsstelle trat Trübung und geringe Bräunung ein, die beim Schütteln wieder verschwand. Sobald die Trübung eine bleibende war, wurde der Zusatz von Natriumäthylatlösung unterbrochen. Nach kurzer Zeit schieden sich in der Lösung gelbe Nadeln aus, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Aus absolutem Alkohol

umkrystallisirt, schmilzt das neutral reagirende Condensationsprodukt bei 114°.

0,2402 Grm. Substanz gaben bei 16° und 755 Mm. Druck 12,8 Ccm. = 6,17 % N.

0,1872 Grm. Substanz gaben 0,5066 Grm. CO_2 = 73,8 % C und 0,1010 Grm. H_2O = 5,99 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	74,01	73,8 %
H	5,72	5,99 „
N	6,16	6,17 „.

Es liegt also auch in diesem Falle das erwartete Condensationsprodukt, der Cinnamenyl-α-cyanacrylsäureester, vor.

Darstellung der Cinnamenyl-α-cyanacrylsäure.

$$C_6H_5.CH=CH.CH=C.(CN).COOH.$$

Zu der etwa 60° heissen alkoholischen Lösung des Esters wurde die berechnete Menge heisser alkoholischer Kalilauge zugefügt, wobei intensive Rothfärbung der Lösung eintrat. Beim Erkalten derselben schied sich ein rothgelb gefärbtes Kaliumsalz ab, das durch Waschen mit absolutem Alkohol von den Verunreinigungen befreit wurde. Dass nur der Ester, nicht auch das Cyan verseift ist, wurde schon durch die Silberbestimmung des aus der wässrigen Kaliumsalzlösung durch salpetersaures Silber dargestellten Silbersalzes bewiesen.

0,1758 Grm. Silbersalz gaben 0,0620 Grm. = 35,27 % Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	35,29	35,27 %.

Die freie Säure wurde aus der wässrigen Kaliumsalzlösung durch verdünnte Essigsäure gefällt. Beim Zusatz der letzteren trübt sich die gelbgefärbte Lösung; nach kurzer Zeit, zumal beim Umrühren, ballt sich ein fein vertheilter, Anfangs gelber Niederschlag zusammen, der allmählich sich intensiv roth färbt. Derselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und wird am vortheilhaftesten aus ca. 50procent. Alkohol umkrystallisirt. Dabei löst sich die Säure zuerst wieder klargelb auf und scheidet sich darauf in rothen Flocken wieder ab, die bei 196° schmelzen. Die Analysen dieser Säure verursachten in Folge der schweren Verbrennbarkeit derselben grosse Schwierigkeiten; deshalb differirten die gefundenen

Werthe für Kohlenstoff, ausser den unten angeführten, fast immer um 0,5%—0,8% von den berechneten Zahlen.

0,2430 Grm. Substanz gaben bei 16° und 756 Mm. Druck 14,8 Ccm. = 7,05% N.

0,1382 Grm. Substanz gaben 0,3652 Grm. CO_2 = 72,07% C und 0,0622 Grm. H_2O = 4,98% H.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_2$:	Gefunden:
C	72,36	72,07 %
H	4,52	4,98 „
N	7,03	7,05 „.

Aus dem Kaliumsalz wurde mittelst essigsauren Bleis das gelbe Bleisalz, durch Chlorbaryum das weisse Baryumsalz, durch Eisenchlorid das braune Eisensalz, durch essigsaures Kupfer das grüne Kupfersalz, und durch Chlorcalcium das weisse Calciumsalz dargestellt.

Verhalten des Cinnamenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Der in Chloroform gelöste Ester wurde mit zwei Molekülen Brom versetzt, und das Gefäss verschlossen gehalten. In diesem Falle schieden sich keine Krystalle, wie beim p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäureester, aus, selbst nach tagelangem Stehen nicht, obgleich das Brom nach und nach verschwand. Erst nachdem das Chloroform an der Luft verdunsten konnte, erstarrte das Ganze zu einem schmutzigweissen Krystallgefüge. Bei dem ganzen Verlauf der Reaction war eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht zu bemerken, welcher Umstand auf eine glatte Addition des Broms schliessen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der in weissen, glänzenden Blättchen sich abscheidende Bromkörper bei 95°.

0,2256 Grm. Substanz gaben 0,09301 Grm. = 41,23% Br.

	Berechnet für $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH=C.(CN).COOC_2H_5$:	Gefunden:
Br	41,34	41,23 %.

In dem vorliegenden Falle ist also nicht, wie beim vorigen, Bromwasserstoff nach der Addition von Brom abgespalten worden, sondern es ist analog dem Verhalten der Zimmtsäure selbst Brom aufgenommen worden, jedoch nur ein Molekül desselben. Wie durch die obige Formel ausgedrückt werden

soll, ist die eine Doppelbindung ebenso intact geblieben, wie dies beim α-Cyanzimmtsäureester der Fall ist.

Merkwürdiger Weise nimmt die aus dem Ester dargestellte Säure unter denselben Bedingungen kein Brom auf; selbst nach einem Zeitraum von drei Wochen war das Brom noch unverändert in der Chloroformlösung vorhanden. Beim Verdunsten derselben ging das Brom weg, und das zurückbleibende Gemisch verharzte.

Condensation von Furfurol und Cyanessigester: Furfur-α-cyanacrylsäureester. $(C_4H_3O).CH=C.(CN).COOC_2H_5$.

Bei der Condensation dieser beiden Körper wurde wie oben verfahren. Die Menge des angewandten Natriums, als Aethylat in alkoholischer Lösung, betrug auch hier nur 0,02 Grm. auf etwa 10 Grm. des Gemisches. An der Einfallsstelle des Natriumäthylats trat eine intensive violette Färbung auf, die beim Umschütteln der Lösung wieder verschwand. Nach einigen Minuten trat starke Erwärmung und zugleich Abscheidung von rosaroth gefärbten Nadeln ein. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Die Verbindung ist in Chloroform und Alkohol löslich, und aus letzterem umkrystallisirt, scheidet sie sich in weissen, glänzenden Nadeln von 94° Schmelzpunkt ab.

0,3232 Grm. Substanz gaben bei 19° und 749 Mm. Druck 21,3 Ccm. = 7,47 % N.

0,1763 Grm. Substanz gaben 0,4048 Grm. CO_2 = 62,62 % C und 0,0782 Grm. H_2O = 4,93 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$:	Gefunden:
C	62,82	62,62 %
H	4,71	4,93 „
N	7,33	7,47 „.

Furfur-α-cyanacrylsäure: $(C_4H_3O).CH=C.(CN).COOH$.

Der oben beschriebene Ester wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Zunächst trat intensive Blaufärbung der alkoholischen Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten ein rothbraunes Kaliumsalz abschied. Die Ausbeute ist sehr gering. Das von der bald sich schwarzbraun färbenden Mutterlauge durch Waschen mit absolutem

Alkohol befreite Kaliumsalz wurde behufs der Darstellung des Silbersalzes in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich dabei ein schmutzigbrauner, flockiger Niederschlag aus, der in Folge seiner raschen Zersetzbarkeit auf seinen Silbergehalt nicht mit Erfolg geprüft werden konnte.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab, der durch Waschen mit Wasser sich olivengrün färbte. Derselbe ist in heissem Wasser, sowie kaltem Alkohol leicht löslich. Um ihn zu reinigen und umzukrystallisiren, wurde er in ca. 40 procent. alkoholischer Lösung mit Thierkohle mehrere Male ausgekocht und daraus in goldgelben Nadeln von 218° Schmelzpunkt erhalten.

0,2208 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 17,3 Ccm. = 8,76% N.

0,1376 Grm. Substanz gaben 0,2970 Grm. CO_2 = 58,85% C und 0,0414 Grm. H_2O = 3,34% H.

	Berechnet für $C_8H_5NO_3$:	Gefunden:
C	58,9	58,85 %
H	3,07	3,34 „
N	8,58	8,76 „.

Die Ausbeute an dieser Säure ist in Folge der Zersetzbarkeit des Kaliumsalzes eine sehr geringe, denn aus 10 Grm. Ester wurden nur 0,6 Grm. reine Säure gewonnen.

Verhalten des Furfur-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Der Ester wurde in kaltem Chloroform gelöst, und dazu Brom (2 Mol.), gleichfalls in Chloroform gelöst, gefügt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun, wobei Entwicklung von Bromwasserstoff eintrat. Da sich aus der Lösung nach einigen Tagen noch nichts ausgeschieden hatte, so wurde das überschüssige Chloroform zum Verdunsten gebracht; die sich alsdann ausscheidende Bromverbindung war sehr verunreinigt durch schmierige Beimengungen, die aber durch öfteres Behandeln der ersteren mit Thierkohle sich entfernen liessen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag zwischen 80° und 83°. Zwei Brombestimmungen ergaben 19,7%, resp. 19,5%, während bei der erwarteten Verbindung 29,63% Brom

hätten gefunden werden müssen. Aehnliche ungünstige Ergebnisse traten ein, wenn man die Lösung länger stehen liess.

Mit Berücksichtigung dieser Erfahrung, dass in Chloroform die Umsetzung so schwer von statten ging, wurde nun als Lösungsmittel heisser Eisessig zur Anwendung gebracht. In der eben genügenden Menge desselben aufgelöst, wurde der Ester mit dem gleichfalls in Eisessig gelösten Brom zusammengebracht, wobei starke Bräunung der Lösung eintrat. Nach einigen Stunden hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der aus feinen, durch eine schmierige Beimengung sehr verunreinigten Nadeln bestand. Aus der Mutterlauge schied sich beim Zusatz von Wasser eine grosse Menge feiner Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden, wobei sie sich als goldgelbe Nadeln von 111° Schmelzpunkt absetzten. Der direct entstandene Niederschlag wurde durch Auswaschen mit Eisessig von der schmierigen Beimengung befreit und dann gleichfalls aus Alkohol umkrystallisirt. Er erwies sich als identisch mit dem durch Wasser ausgefällten Produkte.

0,2829 Grm. Substanz gaben 0,08449 Grm. = 29,86 % Br.
0,3153 Grm. Substanz gaben 0,09424 Grm. = 29,88 % Br.

Berechnet für $(C_4H_3O)CBr{=}C.(CN).COOC_2H_5$:		Gefunden:	
Br	29,63	29,86	29,88 %.

Der Erfolg der Einwirkung von Brom auf den Furfur-α-cyanacrylsäureester ist also ein gleicher wie beim p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäureester.

Condensation von Piperonal und Cyanessigester: Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäureester.

$$C_6H_3(O_2CH_2)CH{=}C.(CN).COOC_2H_5.$$

2,5 Grm. Piperonal wurden mit 2 Grm. Cyanessigester in 10 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu 0,04 Grm. Natrium als Aethylat hinzugefügt. Unter anfänglich geringer Erwärmung trat nach wenigen Minuten eine Abscheidung von gelben Krystallblättchen ein. Dieselben sind in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich; aus erstgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, schmelzen sie bei 106°.

0,2590 Grm. Substanz gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 13,2 Ccm. = 5,87 % N.

0,1119 Grm. Substanz gaben 0,2600 Grm. CO_2 = 63,45 % C und 0,0478 Grm. H_2O = 4,73 % H.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
C	63,67	63,45 %
H	4,5	4,73 „
N	5,71	5,88 „.

Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäure.
$C_6H_3(O_2CH_2)CH=C.(CN).COOH$.

Bei der Darstellung dieser Säure wurde wie bei der Gewinnung der vorher beschriebenen Säuren verfahren, indem das Kaliumsalz, das sich beim Verseifen des Esters aus der heissen alkoholischen Lösung als weisser Niederschlag absetzte, durch verdünnte Essigsäure zerlegt wurde. Die Zusammensetzung des aus dem Kaliumsalze dargestellten Silbersalzes zeigte, dass auch hier die Cyangruppe nicht angegriffen worden ist.

0,2418 Grm. Silbersalz gaben 0,0804 Grm. = 33,26 % Ag.

	Berechnet für $C_{11}N_6NO_4Ag$:	Gefunden:
Ag	33,33	33,26 %.

Die Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäure, die in Alkohol, Benzol und Aether löslich ist, scheidet sich aus ersterem Lösungsmittel in gelben Nadeln von 230° Schmelzpunkt ab.

0,3528 Grm. Substanz gaben bei 12° und 758 Mm. Druck 19,6 Ccm. = 6,55 % N.

0,1564 Grm. Substanz gaben 0,3470 Grm. CO_2 = 60,59 % C und 0,0466 Grm. H_2O = 3,31 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$:	Gefunden:
C	60,83	60,59 %
H	3,22	3,31 „
N	6,43	6,55 „.

Verhalten des Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Bei der Behandlung dieses Esters in Chloroformlösung mit Brom wurden dieselben negativen Resultate beobachtet wie beim Furfur-α-cyanacrylsäureester, und deshalb wurde, wie bei jenem, Eisessig als Lösungsmittel angewandt. Die entstandene Bromverbindung schied sich aus dem Eisessig in gut ausgebildeten gelben Krystallen aus, die bei 131° schmolzen.

0,3660 Grm. Substanz gaben 0,08979 Grm. = 24,51 % Br.
0,4232 Grm. Substanz gaben 0,10349 Grm. = 24,45 % Br.

	Berechnet für $C_6H_3(O_2CH_2)CBr{=}C.(CN).COOC_2H_5$:	Gefunden:	
Br	24,69	24,51	24,45 %

Mit der Darstellung dieser Bromverbindung schliesst die Reihe der Condensationsprodukte ab, die sich, an die Arbeit von Carrick anschliessend, als Abkömmlinge der α-Cyanacrylsäure betrachten liessen.

Ein grosser Unterschied tritt zwischen den obigen Estern und dem α-Cyanzimmtsäureester hervor, und zwar in ihrem Verhalten gegen Brom; während letzterer gar nicht angegriffen wird, wie durch mehrfache von mir angestellte Versuche bestätigt wurde, reagirt Brom mit den oben beschriebenen Estern leicht, wenn auch nicht in gleicher Weise.

Die folgenden Versuche zeigen, dass Salicylaldehyd sich mit Cyanessigester in anderer Weise condensirt, als die vorher angewandten Aldehyde, und dass das Produkt der Reaction sich ganz eigenthümlich verhält.

Condensation von Salicylaldehyd und Cyanessigester:
o-Oxybenzaldicyanessigester.

$$C_6H_4.(OH).CH\begin{cases}CH.(CN).COOC_2H_5\\CH.(CN).COOC_2H_5\end{cases} + {}^1/_2\,H_2O.$$

Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Cyanessigester wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit geringen Quantitäten Natriumäthylat versetzt. Die erst schwachgelb gefärbte Lösung nahm eine intensiv weinrothe Färbung an, die, je nach der angewandten Menge Natriumäthylats, sich bald dunkelroth bis braun färbte. Nach einiger Zeit erfolgte intensive Wärmeentwicklung und zugleich Abscheidung von Krystallen. Sie wurden mit Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden, in weissen, hartkörnigen Krystallen sich abscheidenden Körpers liegt bei 140°. Ausser in Alkohol ist er noch in Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig löslich.

Auch in dem vorliegenden Falle war ein einfaches Condensationsprodukt erwartet worden; aber da in den angestellten Analysen der Kohlenstoffgehalt um etwa 6% von dem auf ein solches Produkt berechneten differirte, und da bei der Bildung des Körpers stets unverbrauchter Salicylaldehyd in der Mutter-

lauge sich vorfand, so lag die Vermuthung nahe, dass die Reaction verschieden von den oben beschriebenen verlaufen war. Um den überschüssigen Salicylaldehyd zur Wirkung zu bringen, wurden nun zwei Moleküle Cyanessigester auf ein Molekül Salicylaldehyd angewandt, und dabei die Wahrnehmung gemacht, dass diese Menge Salicylaldehyd vollständig in Reaction getreten war. Auch die Thatsache, dass früher bei Anwendung von einem Molekül Cyanessigester die Ausbeuten nur etwa 60% der berechneten betrugen, jetzt aber fast quantitativ ausfielen, berechtigte zu der Annahme, dass sich ein Molekül Salicylaldehyd mit zwei Molekülen Cyanessigester unter Wasseraustritt condensirt hatten. Doch auch für diese Verbindung konnten keine stimmenden Analysen erhalten werden. Wegen des geringen Kohlenstoffgehaltes lag die Vermuthung nahe, dass der Ester wasserhaltig sei; die in Folge dessen angestellten Wasserbestimmungen bestätigten die Annahme; es ergab sich, dass der Ester ein halbes Molekül Wasser, also auf zwei Moleküle Ester ein solches, enthält. Obgleich nun dieses Verhältniss etwas befremdend war, so muss doch bemerkt werden, dass gerade Salicylaldehydverbindungen öfters mit einhalb Molekül, ja sogar mit dreiviertel Molekül Wasser krystallisiren.

0,4644 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0120 Grm. H_2O = 2,59% H_2O.

0,4786 Grm. Substanz verloren unter denselben Bedingungen 0,0132 Grm. = 2,74% H_2O.

	Berechnet für $^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:	
H_2O	2,65	2,59	2,74 %.

0,1666 Grm. des wasserhaltigen Esters gaben 0,3672 Grm. CO_2 = 60,12% C und 0,0856 Grm. H_2O = 5,70% H.

0,1554 Grm. Substanz gaben 0,3414 Grm. CO_2 = 59,92% C und 0,0852 Grm. H_2O = 6,01% H.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,5436 Grm. CO_2 = 60,02% C und 0,1230 Grm. H_2O = 5,54% H.

0,1548 Grm. Substanz gaben 0,3424 Grm. CO_2 = 60,45% C und 0,0804 Grm. H_2O = 5,77% H.

0,5150 Grm. Substanz gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 37,4 Ccm. = 8,37% N.

0,5882 Grm. Substanz gaben bei 12° und 760 Mm. Druck 42,8 Ccm. = 8,6% N.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:			
C	60,18	60,12	59,92	60,02	60,45 %
H	5,60	5,70	6,01	5,54	5,77 „
N	8,26	8,37	8,6 %	—	—

Durch diese Reihe von Analysen dürfte die Zusammensetzung dieses Esters wohl erwiesen sein.

Als Argument für die Richtigkeit der Constitution des o-Oxybenzaldicyanessigesters möge Folgendes angeführt sein:

Ein Körper, der die beiden Carboxäthylgruppen in solcher Function wie der obige enthält, sollte mit alkoholischem Ammoniak ein Imid liefern. Zur Prüfung dieser Vermuthung wurde der Ester in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. In der Kälte trat keine Reaction ein. Nachdem jedoch die Lösung ein Mal aufgekocht worden war, schied sich ein blättrig-krystallinischer Niederschlag aus der heissen Lösung ab. Derselbe ist in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser unlöslich, in Alkohol nur spurenweise, in Eisessig dagegen äusserst leicht löslich. Daher wurden beim Umkrystallisiren zu dem absoluten Alkohol einige Tropfen Eisessig zugesetzt; das Imid schied sich in grauweissen Flocken aus; es schmolz bei 280° noch nicht.

0,1500 Grm. Substanz gaben bei 20° und 760 Mm. Druck 21,8 Ccm. = 16,63 % N.

	Berechnet für $C_6H_4.(OH).CH\langle^{CH.(CN).CO}_{CH.(CN).CO}\rangle NH$:	Gefunden:
N	16,47	16,63 %.

Auch die folgenden Versuche haben Ergebnisse geliefert, die mit obiger Annahme in Einklang stehen.

Kalium- und Silbersalz der o-Oxybenzaldicyanessigsäure. — Um die obigem Ester entsprechende Säure zu erhalten, wurde, analog der Darstellung der früher erhaltenen Säuren, zunächst das Kaliumsalz dargestellt. Aus der heissen alkoholischen Lösung, die sich beim Versetzen mit der berechneten Menge heissen alkoholischen Kalis intensiv roth färbte, schied sich das Kaliumsalz als gelbes Krystallpulver aus. Stehenlassen an einem warmen Orte begünstigt die Ausbeute. Das Kaliumsalz liefert mit salpetersaurem Silber ein gelbes Silbersalz.

0,0480 Grm. Silbersalz gaben 0,0192 Grm. = 44,66 % Ag.
0,1606 Grm. Silbersalz gaben 0,0718 Grm. = 44,70 % Ag.
0,2912 Grm. Silbersalz gaben 0,1290 Grm. = 44,29 % Ag.

	Berechnet für $C_6H_4.(OH).CH<^{CH.(CN).COOAg}_{CH.(CH).COOAg}$:	Gefunden:		
Ag	44,28	44,66	44,70	44,29 %.

Nur eine Carboxäthylgruppe zu verseifen, gelang nicht, vielmehr wurde bei diesen Versuchen nur die Ausbeute beeinträchtigt.

Da bei der Zerlegung des Kaliumsalzes durch verdünnte Säure nicht die erwartete Säure zu gewinnen war, so wurde auch die Verbrennung des Silbersalzes vorgenommen, um zu sehen, ob es wirklich, wie oben angegeben, zusammengesetzt sei.

0,1366 Grm. Silbersalz gaben 0,1576 Grm. CO_2 = 31,46 % C und 0,0148 Grm. H_2O = 1,2 % H

0,2594 Grm. Silbersalz gaben 0,3015 Grm. CO_2 = 31,73 % C und 0,0406 Grm. H_2O = 1,77 % H.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_5Ag_2$:	Gefunden:	
C	31,96	31,46	31,73 %
H	1,63	1,2	1,77 „ .

Zersetzugsprodukt des Kaliumsalzes durch verdünnte Säure:

Cyancumarin. $C_6H_4<^{O—CO}_{CH=C.(CN).}$

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich die gelbe Lösung, und es scheidet sich ein in Nadeln krystallisirter grauweisser Niederschlag aus. Dieser neutral reagirende Körper, der sich am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lässt, schmilzt bei 182°. Er ist löslich in Benzol und lässt sich aus der Benzollösung durch Petroläther ausfällen. Das so erhaltene leichte, flockige, amorphe Produkt wird beim Reiben stark elektrisch. Wird die alkoholische Lösung des Körpers mit Eisenchlorid versetzt, so tritt keine Violettfärbung ein, was darauf schliessen lässt, dass das Hydroxyl des Salicylaldehyds nicht mehr in der Verbindung enthalten ist.

0,2378 Grm. Substanz gaben bei 14° und 764 Mm. Druck 17 Ccm. = 8,45 % N.

0,1440 Grm. Substanz gaben bei 13° und 758 Mm. Druck 10,2 Ccm. = 8,34 % N.

0,2203 Grm. Substanz gaben bei 21° und 753 Mm. Druck 16,0 Ccm. = 8,2 % N.

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,4306 Grm. CO_2 = 70,46 % C und 0,0468 Grm. H_2O = 3,12 % H.

0,1478 Grm. Substanz gaben 0,3806 Grm. CO_2 = 70,23 % C und 0,0418 Grm. H_2O = 3,19 % H.

Die gefundenen Werthe stimmen mit denen der Formel $C_{10}H_5NO_2$ überein.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	70,18	—	70,46	70,23 %
H	2,92	—	3,12	3,19 „
N	8,18	8,2	8,34	8,45 „.

Die aus dem Kaliumsalz erwartete Säure hätte 56,93 % C und 3,65 % H enthalten müssen.

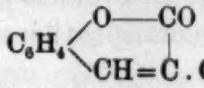
Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, wurde zunächst versucht, ihr Silbersalz darzustellen. Doch gelang dies auf keine Weise. Beim Veraschen des Körpers auf dem Platinblech machte sich ein intensiver Cumaringeruch geltend, und dieser zuerst unbeachtete Umstand leitete auf den richtigen Weg zur Erkenntniss der Constitution obiger Verbindung. Die empirisch für dieselbe abgeleitete Formel unterscheidet sich von der des Cumarins nur dadurch, dass in letzterer ein Wasserstoffatom durch die Cyangruppe substituirt anzunehmen ist. Die Entstehung dieses Cyancumarins aus dem o-Oxybenzaldicyanessigester wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass aus der dem Ester entsprechenden, für sich nicht beständigen Säure Cyanessigester und Wasser abgespalten wird.

Wenn nun das Cyancumarin vorlag, so musste dasselbe, zweckmässig mit Kalilauge behandelt, das Kaliumsalz der Cumarincarbonsäure[1]) liefern. Zu diesem Zwecke wurde das Cyancumarin mit wässrigem Kalihydrat gekocht, und zwar nur 5—10 Minuten lang, da sonst weitergehende Zersetzung erfolgt. Beim Abkühlen scheidet sich dann ein gelbgefärbtes Kaliumsalz ab, das in wässriger Lösung durch verdünnte

[1]) Ber. 19, Ref. 350.

Schwefelsäure zerlegt wird, und dabei einen weissen, krystallinischen Niederschlag giebt, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bei 187° schmilzt. Dieser so entstandene Körper ist den Reactionen und dem Aussehen nach zweifellos Cumarincarbonsäure (siehe unten).

Directe Darstellung der Cumarincarbonsäure aus dem o-Oxybenzaldicyanessigester.



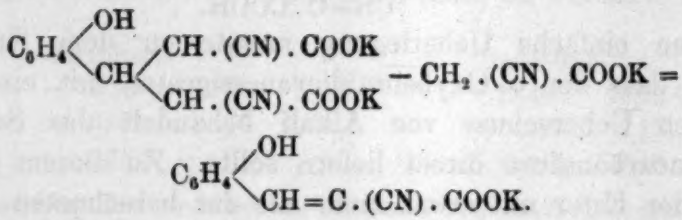
Eine einfache Ueberlegung musste zu dem Ergebniss führen, dass der o-Oxybenzaldicyanessigester mit einem genügenden Ueberschuss von Alkali behandelt das Salz der Cumarincarbonsäure direct liefern sollte. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit etwas mehr als der berechneten Menge, z. B. der anderthalbfachen, wässriger Kalilauge verseift, wobei starke Ammoniakentwicklung auftrat. Je nach der Länge der Einwirkung von dem Alkali und der angewandten Menge desselben schieden sich geringere oder grössere Mengen eines Kaliumsalzes ab, das sich aber noch als saures Salz erwies. Aus der Mutterlauge desselben wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein sauer reagirendes Produkt ausgeschieden, das mit dem Körper, der durch Zerlegung des erwähnten Kaliumsalzes mittelst verdünnter Säure erhalten wurde, identisch war. Da diese Produkte beim Veraschen auf Platin noch Alkali hinterliessen, so wurden sie durch Kochen mit halbverdünnter Salzsäure vollends verseift, und es schieden sich beim Erkalten der Salzsäurelösung weisse Nadeln aus, die sich alkalifrei erwiesen. Dieselben sind in Aether, Benzol, Petroläther unlöslich, werden durch Kochen mit Wasser nicht verändert und lassen sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren, wobei sie sich in weissen Nadeln von 187° — 188° Schmelzpunkt absetzen. Der Körper reagirt in absolutem Alkohol schwach sauer, in verdünntem aber stark sauer. Die durch die Elementaranalyse gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit denen der Cumarincarbonsäure überein.

0,1936 Grm. Substanz gaben 0,4468 Grm. CO_2 = 62,94% C und 0,0594 Grm. H_2O = 3,41% H.

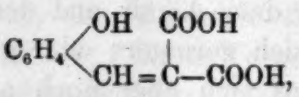
0,1732 Grm. Substanz gaben 0,3994 Grm. CO_2 = 62,87% C und 0,0524 Grm. H_2O = 3,36% H.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4$:	Gefunden;	
C	63,15	62,94	62,87 %
H	3,15	3,41	3,36 „.

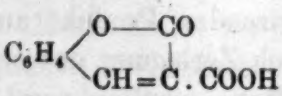
Bei der Bildung dieser Säure ist also ein Molekül Cyanessigester, resp. Kaliumsalz abgespalten und zu Malonsäure verseift worden; das vorübergehend entstehende Salz der o-Oxybenzalcyanessigsäure ist sodann in o-Oxybenzalmalonsäure übergeführt worden, welche, in Freiheit gesetzt, sich unter Abspaltung von Wasser in Cumarincarbonsäure umsetzt:



Daraus entsteht durch weiteres Verseifen und Behandeln mit Salzsäure:



das durch Wasserabspaltungen in



übergeht.

Die abgespaltene Malonsäure konnte sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch durch ihre Metallsalze nachgewiesen werden.

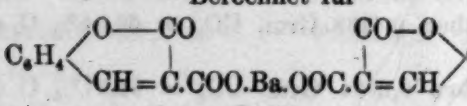
Von der Cumarincarbonsäure wurde aus ihrer durch Ammoniak neutralisirten Lösung das Silbersalz dargestellt.

0,2184 Grm. Silbersalz gaben 0,0800 Grm. Ag = 36,6 %

	Berechnet für $C_{10}H_5O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	36,36	36,6 %.

Mittelst Chlorbaryum wird ein Baryumsalz gefällt.

0,4157 Grm. Baryumsalz gaben 0,1885 Grm. $BaSO_4$ = 26,66 % Ba.

	Berechnet für  :	Gefunden:
Ba	26,60	26,66 %.

Das Amid der Cumarincarbonsäure, aus letzterer durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak erhalten, ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich und kann nur aus Alkohol, dem Eisessig beigemischt ist, umkrystallisirt werden. Die dabei erhaltenen grauweissen, flockigen Massen schmelzen bei 236°.

Die Stickstoffbestimmung von dem nur mit Alkohol gewaschenen direct gewonnenen Amid ergab 7,03%, während 7,40% berechnet sind.

Verhalten des o-Oxybenzaldicyanessigesters gegen Brom.

Der in Chloroform gelöste Ester wurde mit Brom (Ueberschuss schadet nicht) versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ohne Bromwasserstoffentwicklung ein orangerothes Krystallpulver aus, das auf dem Filter mit Chloroform ausgewaschen wurde. In Alkohol, heissem Chloroform ist der erhaltene Bromkörper sehr leicht löslich, desgleichen in Aether und Benzol. Am besten lässt er sich aus Eisessig umkrystallisiren. Durch Kochen mit Wasser wird er zerstört. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden Körpers liegt zwischen 125° und 128°.

Von zahlreichen Analysen, die mit verschiedenen Präparaten vorgenommen wurden, seien nur die Endergebnisse mitgetheilt.

Am besten stimmen die gefundenen Werthe auf die empirische Formel $C_{11}H_8NO_2Br_3$.

Für dieselbe wurden

	berechnet:		Gefunden:		
C	29,86	—	29,73	28,88	%
H	1,85	—	2,47	2,70	„
N	3,16	2,96	2,90	2,87	„
Br	54,3	54,8	54,47	54,91	„.

Eine Constitutionsformel zu finden, ist trotz aller angestellten Versuche, den Körper durch Reduction in ein bromfreies Produkt zu verwandeln, bis jetzt noch nicht möglich gewesen.

Wie aus den vorliegenden Resultaten zu ersehen, verlaufen die Condensationen von Aethylencyanid und Aldehyden je nach den Bedingungen verschieden, in keinem Falle sind Produkte von der erwarteten Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CR''.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CR''.CN \\ | \\ CR''.CN \end{array}$$

entstanden, sondern es hat sich gezeigt, dass stets Aufnahme von Wasser neben der Condensation mit dem betreffenden Aldehyd stattfindet.

Cyanessigester dagegen condensirt sich in den meisten Fällen leicht mit den angewandten Aldehyden so, wie erwartet war; nur bei Anwendung von Salicylaldehyd machen sich andere Verhältnisse geltend, da erstens 2 Mol. Cyanessigester, statt 1 Mol., sich mit 1 Mol. Salicylaldehyd vereinigen, und zweitens bei der Weiterverarbeitung des erhaltenen p-Methoxyphenyldi-Cyanessigesters weitere intramolekulare Veränderungen erfolgen.

Zum Schluss möge noch das verschiedene Verhalten der gleichartig zusammengesetzten Condensationsprodukte aus Cyanessigester mit den verschiedenen Aldehyden gegen Brom hervorgehoben werden. Bei dem einfachsten Vertreter dieser Körperreihe, dem α-Cyanzimmtsäureester,

$$C_6H_5 . CH = C . CN . COO . C_6H_5,$$

tritt Brom merkwürdiger Weise nicht in die Verbindung ein, wie von Carrick gezeigt, und auch von mir durch eine Reihe diesbezüglicher Versuche bestätigt worden ist. Ist jedoch das Phenyl jenes Esters durch p-Methoxyphenyl ersetzt, so tritt Brom glatt in Reaction, indem es zuerst unter Lösung der doppelten Bindung ein Additionsprodukt bildet, das aber unter Bromwasserstoffabspaltung und Wiederherstellung der doppelten Bindung in ein Substitutionsprodukt übergeht. Ebenso verhält es sich, wenn statt des Phenyls das Radikal des Furfurols C_4H_3O und das des Piperonals $C_6H_3O_2CH_2$ in die Verbindung eingeführt sind. Nur in einem Falle, bei dem Cinnamenyl-α-cyanacrylsäureester, verhält es sich anders. Derselbe addirt, gleich dem Zimmtsäureester, 1 Mol. Brom. Die zweite in ihm anzunehmende doppelte Bindung bleibt von der Wirkung des Broms ebenso unberührt, wie die des α-Cyanzimmtsäureesters.

Das Bromprodukt des o-Oxybenzaldicyanessigesters dürfte, wie die Analysen ergeben haben, ein Spaltungsprdukt sein, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt worden ist.

Leipzig, im October 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLII. Meta-ana-Dibromchinolin.[1])

IV. m-ana-γ-Tribromchinolin und V. o-m-ana-Tribromchinolin;

von

Ad. Claus und Alf. Ammelburg.[2])

Das m-ana-Dibromchinolin ist in unserer Literatur bisher nur einmal von Claus und Geisler[3]) ganz kurz angeführt, und ausser Schmelzpunkt und Analyse findet sich nur das salzsaure Salz und das Chloroplatinat noch erwähnt. — Die Darstellung der Verbindung aus dem 3—5-Dibromanilin auf dem früher angegebenen Weg bietet keine Schwierigkeit und namentlich die Ausführung der Skraup'schen Synthese liefert in diesem Fall ausnahmsweise günstige Ausbeuten.

Bei der Darstellung grösserer Mengen und auf Grund wiederholter Reinigungen konnte zunächst constatirt werden, dass der Schmelzpunkt der farblosen, seideglänzenden Krystallnadeln 2° höher, als früher angegeben ist, nämlich bei 112° liegt. — Namentlich beim langsamen Sublimiren lassen sich schöne, grosse, platte Nadeln erhalten.

Das Jodmethylat: $m\text{-ana-}Br_2.C_9H_5N\langle^{J}_{CH_3}$, bildet sich kaum in der Kälte, wohl aber in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn gleiche Moleküle der beiden Componenten im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 130°—135° erhitzt werden. Nach beendigter Reaction löst sich der ganze Röhreninhalt in kochendem Wasser, und aus der Lösung erhält man beim langsamen Erkalten das Jodmethylat in prachtvollen, feurigblutrothen, prismatischen Blättchen, die in Wasser nahezu unlöslich scheinen. In heissem Wasser lösen sich die tiefrothen Krystalle zu einer auffallend hellen, kaum gelbgefärbten

[1]) Fortsetzung.

[2]) Alfred Ammelburg, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891 31 ff.

[3]) Dies. Journ. [2] 40, 379.

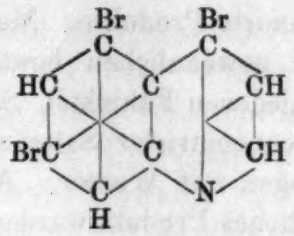
Lösung, aus der aber beim langsamen Erkalten die blutrothen Blättchen wieder anschiessen. Wenn man aber die heisse Lösung rasch durch Einhalten in einen kalten Wasserstrom abkühlt, dann erstarrt sie zu einem Krystallbrei von hellgelber Farbe, der aus haarfeinen, concentrisch gruppirten, hellgelben Nädelchen gebildet ist. — Bleibt diese breiige, kaum bewegliche Krystallmasse stehen, so verliert sie allmählich ihre Consistenz und ihr Volumen und die voluminösen, hellgelben Nadeln gehen von einem bestimmten Zeitpunkt an fast zusehends in eine Anzahl massiver, brillant ausgebildeter, dunkelrother Prismen über, die ein verhältnissmässig geringes Volum ausmachen und über denen nun eine nahezu farblose Lösung steht. Ich glaube, dass sich schöner und prägnanter schon wegen der auffallenden Farbendifferenz die Ueberführung zweier verschiedener Formen in einander kaum wird vor Augen führen lassen, und ich beabsichtige daher die Erscheinung in ihren Einzelnheiten weiter zu verfolgen. — Die rothen Krystalle schmelzen bei 287°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,4 %.

Das Chlormethylat: m-ana-$Br_2 . C_9H_5N\langle^{Cl}_{CH_3}$, aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber in der gewöhnlichen Weise dargestellt, ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in schwachgelb gefärbten Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 145° zu färben beginnen und bei 236° schmelzen.

Das Platindoppelsalz: $\left(\text{m-ana-Br}_2.C_9H_5N\langle^{Cl}_{CH_3}\right)_2 . PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung aus der Auflösung des Chlormethylates in etwas verdünnter Salzsäure als hellgelbes, krystallinisches Pulver, löst sich aber in kochender Salzsäure von mittlerer Concentration und krystallisirt aus dieser Lösung in glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 249° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,2	19,1 %.

IV.[1]) m-ana-γ-Tribromchinolin: 

Die Darstellung des bromwasserstoffsauren m-ana-Dibromchinolins gelingt einfach durch Auflösen der Base in überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne. Das Salz krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 288°. Auch die Addition von zwei Atomen Brom an dieses Salz, gelingt leicht, sowohl trocken, wie unter Aether oder mit Chloroform. Man erhält das

Hydrobromat-Dibromid: m-ana-$Br_2.C_9H_5N.HBr.Br_2$, in Form von orangefarbenen Tafeln oder starken Säulen, welche im Haarröhrchen bei etwa 215° schmelzen, aber schon beim Liegen an der Luft fortwährend Brom abgeben und beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort dissociiren. Bei der trocknen Destillation erleidet die Verbindung Zersetzung, und wenn einige Zeit auf 180°—200° erhitzt ist, erscheint die Reaction beendigt, allein aus dem zum Theil in schönen, farblosen Nadeln sublimirten Produkt lässt sich nichts anderes, als das unveränderte m-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzpunkt 112°, und zwar mit verhältnissmässig wenigem Verlust wiedergewinnen. — Um die Zersetzung in der beabsichtigten Weise, das heisst so zu erreichen, dass dabei die Substitution eines Wasserstoffatomes durch Brom eintritt, muss man das trocken bereitete (ohne Aether oder Chloroform) Hydrobromat-Dibromid mit einem kleinen Zusatz von überschüssigem Brom in ein Rohr einschmelzen und dieses etwa 12 Stunden lang auf 200° erhitzen. Ganz glatt und einfach ist — wie das ja auch für alle analogen, bisher studirten Reactionen dieser Art wiederholt constatirt ist, — auch so der Verlauf der Umsetzung nicht. — Während ein Theil des Ausgangsmaterials unverändert wiedererhalten wird, entstehen neben dem einfachbromirten Derivat desselben, also dem Hauptprodukt, stets auch, wenigstens in geringen Mengen, noch weiter

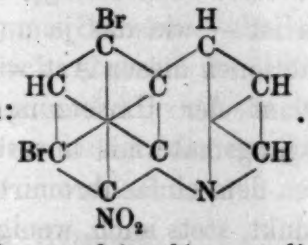
[1]) Vergl. vorigen Aufsatz III.

bromirte Produkte. Man trennt die einzelnen Substanzen nach der gewöhnlichen bewährten Methode auf Grund ihrer verschiedenen Fähigkeit, Salze zu bilden, durch partielles Auflösen in concentrirter Salzsäure und fractionirtes Fällen dieser Lösungen mit Wasser. Als höher bromirtes, in Salzsäure kaum lösliches Produkt wurden in geringer Menge farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 148° erhalten, die noch nicht weiter untersucht werden konnten: Als Hauptprodukt liess sich aus den durch Wasser in den salzsauren Lösungen bewirkten Fällungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren die gewünschte Verbindung, das m-ana-γ-Tribromchinolin in Form farbloser glasglänzender Nadeln, die bei 125°—126° schmelzen, erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,35 %.

Im Ganzen sind die basischen Eigenschaften auch dieses Tribromchinolins sehr geringe, so dass es nach den bisher angestellten Versuchen ein Additionsprodukt mit Jodmethyl unter den gewöhnlichen Bedingungen (Erhitzen bis 150°) zu bilden nicht im Stande ist. In concentrirter Salzsäure löst es sich auch beim Kochen nicht sehr leicht auf, liefert aber aus dieser Lösung ein schönes Platindoppelsalz, das sich in einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Alkohol beim Kochen löst und aus dieser Lösung in kleinen gelben Prismen krystallisirt, die über 300° verkohlen, ohne zu schmelzen. — Durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Nitroverbindung, die durch Wasser aus der sauren Lösung in gelblich weissen Flocken gefällt wird, und die nach dem Trocknen bei 198° schmilzt. — Die eingehendere Untersuchung aller dieser Reactionen wird fortgesetzt.

---

o-Nitro-m-ana-dibromchinolin: 

.

Die Nitrirung des m-ana-Dibromchinolins gelingt leicht, wenn man dasselbe mit dem 10—12 fachen Gewicht

eines Nitrirungsgemisches von rauchender Salpetersäure (1,52) und Schwefelsäurehydrat einige Zeit auf dem Wasserbad digerirt. — Wie erwartet entsteht nur ein Nitroprodukt: die o-Nitroverbindung, wie durch ihre Ueberführung in die entsprechende o-m-ana-Tribromverbindung nachgewiesen ist.

Die durch Wasser aus der sauren Nitrirungsflüssigkeit als farblose, flockige Masse gefällte Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in glasglänzenden, farblosen, harten, kurzen Prismen und Platten, welche bei 198° schmelzen, erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch unter der Einwirkung des Nitrirungsgemisches in der Kälte, jedoch auch nach längerem Stehen nur sehr unvollständig, während nach dem zuerst beschriebenen Verfahren die Ausbeute so gut wie quantitativ ist.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,4	8,36 %
Br	48,1	47,96 „ .

Die basischen Eigenschaften dieses o-Nitro-m-ana-dibromchinolins sind nur noch sehr schwach. Eine additionelle Verbindung mit Jodmethyl vermag es nicht einzugehen und ebenso krystallisirt aus der Auflösung in heisser concentrirter Salzsäure die freie Base beim Erkalten, resp. Eindunsten wieder aus. Nur ein Platindoppelsalz ist zu erhalten, wenn die heisse salzsaure Lösung mit concentrirter salzsaurer Platinchloridlösung versetzt wird.

Das Chloroplatinat:

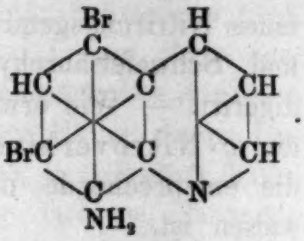
$$(o\text{-}NO_2\text{-}m\text{-}ana\text{-}Br_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in glänzenden, gelben, vier-, resp. sechsseitigen Tafeln, die sich gegen 220° dunkel färben und bei 291° schmelzen. Die Verbindung ist ausserordentlich zum Zerfall geneigt und dissociirt schon beim Zusammenkommen mit verdünnterer Salzsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,3	18,6 %.

---

o-Amido-m-ana-dibromchinolin:



Die Reduction der Nitrogruppe gelingt glatt und gut, wenn man die Nitroverbindung in einem Ueberschuss von reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auflöst, sodann soviel Wasser zusetzt, bis eben eine schwache Trübung einzutreten beginnt, und nun Zinnchlorür im Ueberschuss, d. h. mehr als das Doppelte der zur Reduction nöthigen Menge hinzugiebt. Nachdem die intensiv gelbroth gewordene Reactionsflüssigkeit noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad digerirt worden ist, stellt man zur Krystallisation kalt. — Wird das in gelben Krystallen ausgeschiedene Zinndoppelsalz mit Natronlauge im Ueberschuss zersetzt und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, so geht die Amidoverbindung leicht mit über und scheidet sich im Destillatwasser in Form fast farbloser Flocken ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man so das o-Amido-m-ana-dibromchinolin rein in farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt 127° ist. Aus der noch intensiv gelben Mutterlauge, aus der das Zinndoppelsalz auskrystallisirt ist, erhält man nach dem Uebersättigen mit Alkali durch Destillation mit Wasserdampf noch eine weitere Ausbeute an Amidoverbindung, doch ist dieses Produkt noch bräunlich gefärbt, d. h. weniger rein und bedarf noch der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren, durch Sublimiren oder eventuelles wiederholtes Uebertreiben mit Wasserdampf. — Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löst sie sich in kochendem Wasser und ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. — Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig. Im trocknen Zustand erhält sie sich auch an der Luft unverändert farblos, in nicht zu verdünnten Mineralsäuren löst sie sich mit intensiv rother Farbe.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,6 %
Br	52,9	52,98 „ .

Das salzsaure Salz: o-NH_2-m-ana-Br_2 . C_9H_4N . HCl, krystallisirt aus der Auflösung der Base in möglichst wenig concentrirter heisser Salzsäure beim Erkalten in schönen, glänzend rothen Nädelchen, welche bei 191° schmelzen, beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort dissociiren.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	11,0	10,7 %.

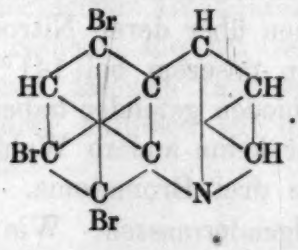
Das Platindoppelsalz:

$(o\text{-}NH_2\text{-}m\text{-}ana\text{-}Br_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4$,

fällt beim Versetzen der heissen salzsauren Lösung der Base mit stark salzsaurer Platinchloridlösung als schwerer, aus gelben, glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag aus. Auch dieses Salz erleidet durch Wasser oder Alkohol, selbst durch verdünntere Salzsäure vollkommene Dissociation. Im trocknen Zustand können die Krystalle unverändert auf 100° an der Luft erhitzt werden, im Capillarröhrchen beginnen sie bei 230° sich zu bräunen und sind bei 250° unter Zersetzung schwarz.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,2	19,3 %.

V. o-m-ana-Tribromchinolin:



Die Diazotirung des o-Amido-m-ana-dibromchinolins gelingt am besten in schwefelsaurer Lösung: 6,5 Grm. des Amins werden mit 6 Grm. Schwefelsäurehydrat in 100 Ccm. Wasser gelöst und in die unter 0° abgekühlte Lösung eine gleichfalls gekühlte Lösung von 2 Grm. Natriumnitrit gegeben. Die alsbald zu einem dicken Krystallbrei erstarrte Reactionsmasse wird unter häufigem Schütteln noch 10—20 Stunden lang so abgekühlt erhalten, dass die Temperatur nicht über +6° steigt und dann in eine siedend heisse Kupferbromürlösung von entsprechendem Gehalt eingetragen. — Nach beendigter Reaction wurde mit Wasserdampf übergetrieben und dabei das gewünschte Tribromchinolin in Form einer weissen, flockigen

Masse, die so direct den Schmelzpunkt 138° zeigt, erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol liefert dieses Präparat farblose, glänzende Nadeln, die scharf bei 141° schmelzen, und ebenso werden bei der Sublimation schöne, glänzende, farblose Nadeln mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,6	66,0 %.

Es wird noch übrig bleiben, um die Ortsbestimmung dieses Tribromchinolins von allen Seiten aus festgestellt zu haben, dasselbe aus dem ana-Nitroderivat des o-m-Dibromchinolin und synthetisch aus dem 2.3.5-Tribromanilin durch die Skraup'sche Reaction darzustellen. Beide Darstellungen sollen in nächster Zeit ausgeführt werden. — Indessen ist die Constitution unserer Verbindung nicht minder sicher auch so von einem anderen Gesichtspunkt aus festgestellt. — Tribromchinoline, welche alle drei Bromatome auf der Benzolseite gebunden haben, kann es überhaupt nur vier geben, und da wir, — wie in den folgenden Aufsätzen des Eingehenderen beschrieben wird — auch die anderen drei dieser vier B-Tribromchinoline aus den ihnen entsprechenden B-Dibromchinolinen über deren Nitroderivate dargestellt und diese alle drei von unserem bei 141° schmelzenden Präparat durchaus verschieden gefunden haben, so bleibt für das Letztere überhaupt gar keine andere Wahl mehr, als die Stellung o-m-ana- für die drei Bromatome. — Speciell führt sich der Beweis aber folgendermassen: Wie für alle bis jetzt untersuchten Nitroderivate des Chinolins, so haben wir auch für das oben beschriebene Nitroprodukt des m-ana-Dibromchinolins durch einen besonderen Oxydationsversuch, bei dem in reichlicher Ausbeute Chinolinsäure und Nicotinsäure erhalten wurden, constatirt, dass der Nitrorest an den Benzolring gebunden ist. Es könnte also für die Nitrogruppe und damit für das dritte Bromatom in unserem Tribromchinolin nur zwischen der p- und der o-Stellung die Wahl sein. — Nun habe ich mit Dr. Hirschbrunn[1]) aus dem m-p-Dibromchinolin durch Nitriren die beiden im Benzolkern nitrirten Produkte, nämlich das ana-Nitro- und das p-Nitro-Derivat, erhalten. Aus beiden

[1]) Fritz Hirschbrunn, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

sind über die Amido- und die Diazo-Abkömmlinge die entsprechenden Tribromchinoline dargestellt; keins von beiden ist mit dem oben beschriebenen identisch. Danach stellen sich die Schmelzpunkte der vier B-Tribromchinoline wie folgt:

o-m-p-Tribromchinolin, Schmelzp. 84°.
o-m-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 141°.
o-p-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 159°.[1])
m-p-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 124°.

Die basischen Eigenschaften des o-m-ana-Tribromchinolins sind im Ganzen auch nur sehr gering, jedoch unverkennbar weniger reducirt, wie die des m-ana-γ-Isomeren. Allerdings lässt sich auch mit der o-m-ana-Tribromverbindung ein Jodmethylat auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen der Componenten auf 140°—150° im Rohr nicht erhalten. Dagegen löst sich dieselbe bemerkenswerth leichter in heisser, auch verdünnterer Salzsäure und liefert ein krystallisirtes salzsaures Salz. Ingleichen ist das Platindoppelsalz: $(o\text{-}m\text{-}ana\text{-}Br_3 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4$, nicht so zur Dissociation geneigt und krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Salzsäure in prachtvollen goldgelben Nadeln, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen. — Nitriren dagegen lässt sich mit dem üblichen Nitrirungsgemisch durch Erhitzen auf dem Wasserbad dieses Tribromchinolin nicht.

Freiburg i. B., im Mai 1894.

---

[1]) Diese Verbindung ist von allen Seiten aus dargestellt worden, nämlich:

1. Aus dem ana-Nitroderivat des o-p-Dibromchinolins von Claus und Caroselli.
2. Aus dem p-Nitroderivat des o-ana-Dibromchinolins von Claus und Wolf.
3. Aus dem o-Nitroderivat des p-ana-Dibromchinolins von Claus und Hirschbrunn.
4. Aus dem 2.4.5-Tribromanilin durch die Skraup'sche Reaction von Claus und Lodholz.

Regelmässigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten[1]);

von

Georg Cohn.

Im Laufe der Zeit habe ich bei der Beobachtung von Siede- und Schmelzpunkten einige Regelmässigkeiten bemerkt, über die ich im Folgenden berichten will. Das Ziel derartiger Untersuchungen ist immer ein zwiefaches. Wir wollen erstens Beziehungen zwischen der Constitution der Körper und den physikalischen Constanten finden und zweitens dem synthetischen Chemiker eine Controlle der von ihm dargestellten Substanzen ermöglichen, indem wir ihm gewisse Eigenschaften derselben, welche sich zahlenmässig bestimmen lassen, voraussagen.

1. Die Siedepunkte der aliphatischen Orthodiketone sind bisher noch nicht in ihren gegenseitigen Beziehungen, sowie in ihrem Verhältniss zu den correspondirenden Säuren beleuchtet worden. Mit Hülfe des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials können wir aus der genannten Körperklasse zwei Reihen zusammenstellen.

Tabelle 1.

			ϑ
Butandion	$CH_3COCOCH_3$	87,7	
2,3-Pentandion	$CH_3COCOC_2H_5$	108,0	20,3
2,3-Hexandion	$CH_3COCOC_3H_7$	128,0	20,0
		Mittel	20,15
2-Methyl-2,3-Pentandion .	$CH_3COCOCH(CH_3)_2$	115,5	
2-Methyl-4,5-Hexandion . .	$CH_3COCOCH_2CH(CH_3)_2$	138,0	22,5
2-Methyl-5,6-Heptandion .	$CH_3COCOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	163,0	25,0
		Mittel	23,8

Aus der vorstehenden Tab. 1 geht hervor, dass Verbindungen mit normalen Alkylen eine Siedepunktsdifferenz von durchschnittlich 20,15° zeigen, während die normalen homologen

[1]) In dieser Arbeit soll ausschliesslich die vom Genfer Congress beschlossene Nomenclatur zur Anwendung kommen.

Ketone eine Differenz von ca. 23°, die Ketone Propanon, 3-Pentanon etc. eine solche von ca. 2 × 20° aufweisen.[1])

Die Siedepunktsdifferenz der o-Diketone, welche die Isopropylgruppe enthalten, beträgt beträchtlich mehr als die der normalen, nämlich 23,8. In Tab. 2 wird der Zusammenhang zwischen den Siedepunkten der Diketone und der entsprechenden Fettsäuren demonstrirt.

Tabelle 2.

CH_3COOH	118,1	$CH_3COCOCH_3$	87,7	= 30,4
C_2H_5COOH	140,7	$CH_3COCOC_2H_5$	108,0	= 32,7
C_3H_7COOH	162,3	$CH_3COCOC_3H_7$	128,0	= 34,3
			Mittel	= 32,5.

$(CH_3)_2CHCOOH$ . . .	153,7	$CH_3COCOCH(CH_3)_2$ . . .	115,5	= 38,2
$(CH_3)_2CHCH_2COOH$.	176,3	$CH_3COCOCH_2CH(CH_3)_2$ . .	138,0	= 38,3
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$	199,7	$CH_3COCOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	163,0	= 36,7
			Mittel	37,7.

Die Differenzen sind auch hier nahezu constante Grössen. Bei normalen Verbindungen ist der Mittelwerth 32,5, bei Isoverbindungen 37,7. Der Zahlenunterschied, der uns den Zusammenhang zwischen Constitution und Siedetemperatur zeigt, ist augenfällig. Somit besitzen wir zwei Methoden, um den Siedepunkt eines unbekannten o-Diketons von normaler oder Isostructur im Voraus bestimmen zu können. Das 2,3-Heptandion müsste bei ca. 150°, das 2-Methyl-5,6-Oktandion bei ca. 185° sieden.

2. Bei Verbindungen, die aus zwei anderen Substanzen unter Wasserabscheidung entstehen, hat man bekanntlich eine besondere Regelmässigkeit der Siedepunktsänderung beobachtet. Beketow[2]) hat 1853 zuerst auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht, und nach ihm hat Berthelot[3]) gefunden, dass die Summe der Siedepunkte der Componenten ca. 120°—100° mehr beträgt als die Siedetemperatur des neuen Körpers. Genauere Untersuchungen zeigen, dass die Zahl, welche den Einfluss des Wasseraustritts repräsentirt, nicht völlig constant

[1]) Willy Marckwald, Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen S. 9.

[2]) Beketow, Ueber einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung. Petersburg 1853.

[3]) Berthelot, Ann. Chim. [3] 1856, 48, 422.

ist, sondern mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Es lag nahe, andere Reactionen, bei denen z. B. Salzsäure oder Kohlensäure ausgeschieden wird, einer analogen Behandlung zu unterwerfen. Ich habe in dieser Richtung die Bildung der Ketone und Aldehyde aus zwei Säuren eingehender studirt, eine Reaction, die nach der Gleichung

$$RCOOH + R'COOH = H_2CO_3 + RCOR'$$

vor sich geht, wenn wir von der für die Betrachtung unwesentlichen Thatsache, dass in praxi die Salze der Säuren angewandt werden, absehen. Aus der Tab. 3, in der ich die Wandlung des Siedepunkts bei der Entstehung der normalen Ketone aus den beiden Säuren erläutere, ist ersichtlich, dass der Einfluss der Kohlensäure-Ausscheidung auf die Siedetemperatur durch eine constante Zahl dargestellt wird, die völlig unabhängig vom Molekulargewicht, durchschnittlich 178,2 beträgt. In der Kolumne 1 stehen die beiden Säuren, durch deren Zusammenwirken das Keton entsteht, in Spalte 2 die Summe ihrer Siedepunkte, in Spalte 3 der Kohlensäurewerth, gebildet durch die Differenz der in 2 verzeichneten Zahlen und der in Spalte 4 aufgeführten Siedepunkte des Ketons; unter 5 findet man die mit Hülfe der Zahl 178,2 und der Spalte 2 berechneten Siedepunkte der Ketone, deren Formeln unter 6 angegeben sind.

Tabelle 3.

1		2	3	4	5	6
CH_3CO_2H	CH_3CO_2H	236,2	179,7	56,5	58,0	CH_3COCH_3
CH_3CO_2H	$C_2H_5CO_2H$	258,8	178,2	80,6	80,6	$CH_3COC_2H_5$
$C_2H_5CO_2H$	$C_2H_5CO_2H$	281,4	178,7	102,7	103,2	$C_2H_5COC_2H_5$
CH_3CO_2H	$C_3H_7CO_2H$	280,4	178,4	102,0	102,2	$CH_3COC_3H_7$
CH_3CO_2H	$C_4H_9CO_2H$	304,3	177,3	127,0	126,1	$CH_3COC_4H_9$
$C_2H_5CO_2H$	$C_3H_7CO_2H$	303,0	180,0	123,0	125,0	$C_2H_5COC_3H_7$
$C_3H_7CO_2H$	$C_3H_7CO_2H$	324,6	180,6	144,0	146,4	$C_3H_7COC_3H_7$
CH_3CO_2H	$C_5O_{11}CO_2H$	323,1	171,6	151,5	144,9	$CH_3COC_5H_{11}$
CH_3CO_2H	$C_6H_{13}CO_2H$	341,4	170,1	171,3	163,0	$CH_3COC_6H_{13}$
$C_2H_5CO_2H$	$C_5H_{11}CO_2H$	345,7	180,7	165,0	167,5	$C_2H_5COC_5H_{11}$
$C_2H_5CO_2H$	$C_6H_{13}CO_2H$	364,0	174,0	190,0	185,8	$C_2H_5COC_6H_{13}$
$C_3H_7CO_2H$	$C_6H_{13}CO_2H$	385,6	179,0	207,0	207,4	$C_3H_7COC_6H_{13}$
$C_5H_{11}CO_2H$	$C_5H_{11}CO_2H$	410,0	183,7	226,3	231,8	$C_5H_{11}COC_5H_{11}$
$C_6H_{13}CO_2H$	$C_6H_{13}CO_2H$	446,5	182,5	264,0	268,3	$C_6H_{13}COC_6H_{13}$
		Mittel	178,2			

Man sieht, die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Siedepunkte ist recht befriedigend, gleichgültig, ob die Homologie der Ketone einseitig ist, d. h. ob nur die eine der an der Ketonbildung betheiligten Säuren variirt, oder beiderseitig, d. h. ob beide componirende Säuren homologe Reihen bilden. Naturgemäss können ein paar falsche Zahlen eine derartige Statistik etwas entstellen, wenngleich bei der Menge der vorhandenen Daten eine wesentliche Aenderung der Zahl 178,2 ausgeschlossen ist. Die Abweichungen von dieser sind in den höheren Reihen grösser als in den niedrigeren, weil die Angaben über die Siedepunkte um so ungenauer werden, je mehr das Molekulargewicht steigt. Das noch nicht bekannte 4-Oktanon wird bei ca. 167°, 4-Nonanon bei ca. 189° sieden. Eine analoge Betrachtung der Ketone mit secundären Alkylen stösst auf Schwierigkeiten, weil das experimentelle Zahlenmaterial noch ungenügend ist. Immerhin geht aus Tabelle 4 hervor, dass die „Kohlensäurezahl" der Ketone mit Isobutyl-, resp. Isoamylgruppen von der der normalen Verbindungen abweicht und somit eine Function der Constitution ist (181,5, resp. 173,6). Die Ketone mit einem tertiären Kohlenstoffatom weisen gut zu einander passende Zahlen auf: $H_2CO_3 = 176{,}2$ (Tabelle 5). Denselben Werth ergiebt die Untersuchung der Substanzen, welche einen Tetramethylenring enthalten (Tabelle 6), während der Einfluss der Kohlensäureausscheidung bei der Bildung ungesättigter Ketone durch 173 ausgedrückt wird. (Tabelle 7.) Orthodiketone, die wir uns durch Zusammenwirken von Propanonsäure mit einer anderen Säure entstanden denken, zeigen ganz beträchtlich höhere, und, je nachdem sie nur normale oder auch Isoalkyle enthalten, verschiedene Werthe: 199, resp. 208,9 (Tabelle 8).

Tabelle 4.

CH_3CO_2H	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	294,4	178,9	115,5	112,9	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$
$C_2H_5CO_2H$	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	317,0	182,1	134,9	135,5	$C_2H_5COCH_2CH(CH_3)_2$
$C_3H_7CO_2H$	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	339,6	183,6	155,0	157,1	$C_3H_7COCH_2CH(CH_3)_2$
		Mitt.	181,5			
CH_3CO_2H	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CO_2H$	317,8	173,8	144,0	144,2	$CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)_2$
$C_5H_{11}CO_2H$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CO_2H$	399,4	173,4	226,0	225,8	$C_5H_{11}COCH_2CH_2CH(CH_3)_2$
		Mitt.	173,6			

Tabelle 5.

CH_3CO_2H	$(CH_3)_3C.CO_2H$	281,9	175,9	106,0	105,7	$CH_3COC(CH_3)_3$
CH_3CO_2H	$(CH_3)_2(C_2H_5)C.CO_2H$	305,1	173,1	132,0	128,9	$CH_3COC(CH_3)_2C_2H_5$
$C_2H_5CO_2H$	$(CH_3)_3C.CO_2H$	304,5	178,9	125,6	128,3	$CH_3CO.C(CH_3)_3$
$C_2H_5CO_2H$	$(CH_3)_2(C_2H_5)C.CO_2H$	327,7	176,6	151,0	151,5	$C_2H_5COC(CH_3)_2C_2H_5$
		Mitt.	176,2			

Tabelle 6.

CH_3CO_2H	$CH_2(CH_2)CH(CO_2H)CH_2$	309,1	175,2	134,0	182,8	$CH_3CO-CH(CH_2)-CH_2$
$C_2H_5CO_2H$	$CH_2(CH_2)CH(CO_2H)CH_2$	331,7	176,2	155,5	155,4	$C_2H_5CO-CH(CH_2)-CH_2$
$CH_2(CH)CH(CO_2H)CH_2$	$CH_2(CH_2)CH(CO_2H)CH_2$	382,0	177,5	204,5	205,7	$CH_2(CH_2)CH-CO-CH(CH_2)CH_2$
		Mitt.	176,3			

Tabelle 7.

CH_3CO_2H	$CH_2:CH-CH_2CH_2CO_2H$	306,1	177,1	129,0	133,1	$CH_3COCH_2CH_2CH:CH_2$
CH_3CO_2H	$CH_3CH:CHCH_2CO_2H$	345,1	171,1	173,5	172,1	$CH_3COCH_2CH:CHCH_3$
CH_3CO_2H	$(CH_2:CHCH_2)_2CHCO_2H$	345,4	170,9	174,5	172,4	$CH_3COCH(CH_2:CHCH_2)_2$
		Mitt.	173,0			

Tabelle 8.

CH_3CO_2H	CH_3COCO_2H	285,6	197,9	87,7	86,6	$CH_3COCOCH_3$
$C_2H_5CO_2H$	CH_3COCO_2H	308,2	200,2	108,0	109,2	$C_2H_5COCOCH_3$
$C_3H_7CO_2H$	CH_3COCO_2H	329,8	201,8	128,0	130,8	$C_3H_7COCOCH_3$
		Mitt.	199,0			
$(CH_3)_2CHCO_2H$	CH_3COCO_2H	321,2	216,7	115,5	112,3	$(CH_3)_2CHCOCOCH_3$
$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	CH_3COCO_2H	343,8	205,8	138,0	134,9	$(CH_3)_2CHCH_2COCOCH_3$
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CO_2H$	CH_3COCO_2H	367,2	204,2	163,0	158,3	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2COCOCH_3$
		Mitt.	208,9			

Wie leicht ersichtlich, hängt die besprochene Regelmässigkeit mit der Eigenschaft der Säuren und Ketone, eine constante und zwar dieselbe Siedepunktsdifferenz von ca. 20° (bei der homologen Reihe Propanon, Pentanon etc. $2 \times 20°$) zu zeigen, zusammen. Daher können wir nicht erwarten, bei der Betrachtung der Aldehyde etwas ähnliches zu finden. In der That ist die „Kohlensäurezahl" dieser Körper nicht constant, sondern nimmt stetig ab, wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 9 hervorgeht.

Tabelle 9.

$HCO_2H\ CH_3CO_2H$	218,9	198,1	20,8	$CH_3\ COH$
$HCO_2H\ C_2H_5CO_2H$	241,5	192,7	48,8	$C_2H_5\ COH$
$HCO_2H\ C_3H_7CO_2H$	263,1	188,1	75,0	$C_3H_7\ COH$
$HCO_2H\ C_4H_9CO_2H$	287,0	185,0	102,0	$C_4H_9\ COH$
$HCO_2H\ C_5H_{11}CO_2H$	305,8	177,9	127,9	$C_5H_{11}\ COH$
$HCO_2H\ C_6H_{13}CO_2H$	324,1	169,1	155,0	$C_6H_{13}\ COH$
$HCO_2H\ (CH_3)_2CHCO_2H$	254,5	193,5	61,0	$(CH_3)_2CHCOH$
$HCO_2H\ (CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	277,1	184,6	92,5	$(CH_3)_2CHCH_2COH$
$HCO_2H\ (CH_3)_2CHCH_2CH_2COH$	300,5	179,5	121,0	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2COH$
$HCO_2H\ CH_2:CHCO_2H$	240,8	188,4	52,4	CH_2CHCOH
$HCO_2H\ CH_3CH:CHCO_2H$	285,8	181,3	104,5	$CH_3CH:CHCOH$
$HCO_2H\ CH_3CH:C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$	299,3	183,5	115,8	$CH_3CH:C\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}$

Nur die ungesättigten Fettaldehyde scheinen einen constanten Werth (184,6) zu zeigen.

3. Im Anschluss an das Vorhergehende lassen sich die Siedepunktsregelmässigkeiten, die beim Uebergange eines Aldehyds in die entsprechende Säure statthaben, erläutern. Marckwald[1]) führt zum Beweise für die Behauptung, dass der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl eine Siedepunktserhöhung von ca. 100° im Gefolge hat, auch Aethanal und Propanal an, deren zugehörige Säuren allerdings 97°, resp. 92° höher sieden als die Aldehyde. Doch ersieht man aus der Tabelle 10, dass die Zahlen der Siedepunktserhöhung bei der Oxydation des Aldehyds zur Säure stetig

[1]) Ueber die Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung chem. Verbindungen. Berlin 1888 S. 50.

um ca. 5° abnehmen und Marckwald's Ansicht durch diese Beispiele keine Bestätigung erhält.[1])

Tabelle 10.

$CH_3\ COH$	20,8	97,3	118,1	$CH_3\ CO_2H$
$C_2H_5\ COH$	48,8	91,9	140,7	$C_2H_5\ CO_2H$
$C_3H_7\ COH$	75,0	87,3	162,3	$C_3H_7\ CO_2H$
$C_4H_9\ COH$	102,0	84,2	186,2	$C_4H_9\ CO_2H$
$C_5H_{11}\ COH$	127,9	77,1	205,0	$C_5H_{11}\ CO_2H$
$C_6H_{13}\ COH$	155,0	68,3	223,3	$C_6H_{13}\ CO_2H$

Ausserordentlich lehrreich ist die Betrachtung isomerer Aldehyde und der entsprechenden Säuren. (Tabelle 11.)

Tabelle 11.

1	2	3	4	5	6	7	8
$CH_3(CH_2)_3CHO$	102,0	∂	∂	186,2	$CH_3(CH_2)_3COOH$	84,2	185,0
$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	92,5	9,5	9,9	176,3	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	83,8	184,6
$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCHO$	91,0	1,5	0,7	177,0	$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCO_2H$	86,8	187,6
$(CH_3)_3C\,.\,CHO$	74,5	16,5	13,2	163,8	$(CH_3)_3CCO_2H$	89,3	190,1
					Mittel	85,8	186,8
$CH_3(CH_2)_4CHO$	127,9			205,0	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	77,1	177,9
$\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCHO$	116,0	11,9	12,0	193,0	$\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCO_2H$	77,0	177,8
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CHO$	121,0	5,0	6,7	199,7	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CO_2H$	78,7	179,5
					Mittel	77,3	178,4

Die Siedepunkte isomerer Aldehyde unterscheiden sich von einander in demselben Maasse wie die der analogen Säuren (Spalte 3 und 4). Die Differenz der Siedepunkte des Pentanals und des 2-Methylbutanals (4) ist = 9,5. Bei den zugehörigen Säuren, Pentansäure und 3-Methylbutan-

[1]) Die von Marckwald angeführten Zahlen sind, wie das Beispiel der nächsten Glieder der Aldehydreihe zeigt, rein zufällig ungefähr = 100; sie bringen keine Regel, keine Gesetzmässigkeit zum Ausdruck. Wenn Marckwald dann noch den Benzaldehyd angiebt, der nur 71° niedriger als Benzoësäure siedet, so fasst er den Begriff ca. 100 doch wohl zu weit auf. Sonst hätte er ja auch noch Butanal, Pentanal und Hexanal als Beweismaterial anführen können.

säure, finden wir die Zahl 9,9 etc. Aehnliches sieht man in der nächst höheren Reihe beim Vergleich des Hexanals, 2-Methylpentanals und 4-Methylpentanals mit der Hexansäure, Pentan-2-carbonsäure und 4-Methylpentansäure (11,9 und 12; 5 und 6,7). Die Siedepunktserhöhung, die bei der Oxydation der Aldehyde zu den Säuren statt hat, ist für isomere Verbindungen nahezu gleich gross (Spalte 7) und beträgt für die 4 bekannten Aldehyde der Formel C_4H_9CHO durchschnittlich 85,8, für die homologen Körper $C_5H_{11}CHO$ 77,3. Die Abweichungen von diesen Durchschnittszahlen sind sehr gering. Desgleichen sind auch die „Kohlensäurezahlen" der isomeren Aldehyde gleich gross, für $C_3H_7CHO = 190{,}4$, für $C_4H_9CHO = 186{,}8$, für $C_5H_{11}CHO = 178{,}4$. Diese Zahlen nehmen also mit steigendem Molekulargewicht ab. Nebenbei bemerkt, liefern die Siedetemperaturen der Aldehyde C_4H_9CHO ein schönes Beispiel für das Naumann'sche Gesetz, dem zufolge der Siedepunkt isomerer Körper um so niedriger liegt, je mehr die Atomgruppirungen „von der Stangenform abweicht und sich der Kugelform nähert." Soviel ich weiss, hatte Naumann selbst schon auf Pentanal und 2-Methylbutanal als Beweise seines Satzes hingewiesen.

In ähnlicher Weise, wie ich die Ketonbildung untersuchte, habe ich auch andere Reactionen betrachtet, so, um ein Beispiel anzuführen, die Salzsäureausscheidung, die nach der Gleichung $RCl + R_1OH = HCl + RR_1O$ die Aetherbildung begleitet. (Tabelle 12.)

Tabelle 12.

1	2. s	3. δ	4	5
$CH_3Cl + CH_3OH$	44,5	68,2	23,7	CH_3OCH_3
$C_2H_5Cl + C_2H_5OH$	90,9	55,9	35,0	$C_2H_5OC_2H_5$
$C_3H_7Cl + C_3H_7OH$	144,0	53,3	90,7	$C_3H_7OC_3H_7$
$C_4H_9Cl + C_4H_9OH$	195,1	54,6	140,5	$C_4H_9OC_4H_9$
$C_7H_{15}Cl + C_7H_{15}OH$	333,5	71,6	261,9	$C_7H_{15}OC_7H_{15}$
$C_9H_{17}Cl + C_9H_{17}OH$	376,5	84,8	291,7	$C_9H_{17}OC_9H_{17}$

In diesem, wie in den meisten anderen Fällen erhält man aus dem schon erläuterten Grunde keine constanten Werthe. Vielmehr nehmen die Zahlen, welche die Siedepunktsveränderung charakterisiren, erst bis zu einem gewissen Grade ab,

um dann wieder anzusteigen, oder umgekehrt. In dem hier gewählten Beispiel gelangt man zu der in Spalte 3 bezeichneten Zahlenreihe. Trägt man diese behufs graphischer Darstellung in ein Coordinatensystem ein, so wird eine parabelähnliche Curve erhalten.

Flawian Flawitzky[1]) hat in den Berichten eine imaginäre Reaction einer eingehenden Untersuchung unterzogen, um Gesetzmässigkeiten der Alkoholsiedepunkte nachzuweisen. Er treibt in seiner Arbeit einen so argen Missbrauch mit dem Methanol, dass eine Beleuchtung seiner Berechnungen nothwendig ist, zumal Nernst und Hesse[2]) in ihrem jüngst erschienenen Büchlein einen Auszug jener Arbeit ohne jeden Commentar geben und die fundamentale Selbsttäuschung des Hrn. Flawitzky anscheinend gar nicht bemerkt haben. Dieser Chemiker denkt sich die Alkohole nach folgenden Gleichungen aus dem Methanol entstanden:

1. $CH_3OH + ROH = CRH_2OH + H_2O$.
2. $CH_3OH + ROH + R'OH = CRR'HOH + H_2O$.
3. $CH_3OH + ROH + R'OH + R''OH = CRR'R''OH + H_2O$.

Indem er z. B. die Siedepunkte des Methanols (60°) und des Methanols addirt und dann den des Aethanols, (78,3) von der erhaltenen Summe subtrahirt, erhält er die Zahl 41,7, die somit den Einfluss der Wasserabscheidung repräsentirt. Er findet, dass jene Zahl für normale Alkohole constant ist und durchschnittlich 40,6 beträgt, für primäre Alkohole mit Isoradicalen 36,4, für solche mit secundären Alkylen 33,1, für secundäre Alkohole ca. 100° etc. Zunächst leuchtet ein, dass man in dieser Weise mit dem Methanol nicht nur die Bildung der Alkohole, sondern auch die jeder anderen homologen Reihe erklären kann und zwar einfach deshalb, weil CH_3OH gleich $CH_2 + H_2O$ ist. Da die Homologie der aliphatischen Reihen darauf beruht, dass sich jedes Glied von dem anderen durch CH_2 unterscheidet, so muss man, wenn man nach der ersten Flawitzky'schen Gleichung: $ROH + CH_3OH - H_2O = CRH_2OH$ zu irgend einem Körper CH_3OH addirt und dann wieder

[1]) Ber. 20, 1948.

[2]) Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwerthung. Braunschweig 1893.

H_2O subtrahirt, immer zu dem Gliede mit dem nächst höheren Alkyl gelangen, gleichgültig ob man Alkohole oder Aldehyde oder Amine etc. betrachtet. Die Reaction hat mit den Alkoholen als solchen gar nichts zu thun. Betrachten wir jetzt die Tabelle 13, in der wir die normalen Säuren mit Hülfe des Methanols entstehen lassen, so erkennen wir, dass auch hier der Werth des Wasseraustritts ein constanter ist und merkwürdiger Weise fast genau derselbe wie der von Flawitzky bei der Untersuchung der Alkohole gefundene, nämlich 41, (bei Flawitzky 40,6). In Kolumne 1 steht die Summe der Siedetemperaturen des Methanols und der Säure, in 2 der Siedepunkt der durch beider Vereinigung entstandenen nächst höheren Säure, in 3 die constante Differenz, in 4 der mit der Durchschnittszahl 41 berechnete Siedepunkt, in 5 die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe. Was bedeutet nun diese Zahl 41, resp. 40,6? Es gehört nicht viel Nachdenken dazu, um herauszufinden, dass sie nichts weiter als die Differenz des Siedepunkts des Methanals 60° und der constanten Zahl ca. 20 ist, um die sich die Siedetemperaturen der einzelnen Glieder homologer Säuren oder Alkohole unterscheiden.

Tabelle 13.

	1	2	3	4	5	
CH_3OH HCOOH	159,0	118,1	40,9	118,0	−0,1	CH_3COOH
CH_3OH CH_3COOH	178,1	140,7	37,4	137,1	−3,6	C_2H_5COOH
CH_3OH C_2H_5COOH	200,7	162,3	38,4	159,7	−2.6	C_3H_7COOH
CH_3OH C_3H_7COOH	222,3	185,0	37,3	181,4	−3,7	C_4H_9COOH
CH_3OH C_4H_9COOH	245,0	205,0	40,0	204,0	−1,0	$C_5H_{11}COOH$
CH_3OH $C_5H_{11}COOH$	265,0	224,0	41,0	224,0	0	$C_6H_{13}COOH$
CH_3OH $C_6H_{13}COOH$	284,0	237,0	47,0	243,0	+6	$C_7H_{15}COOH$
CH_3OH $C_7H_{15}COOH$	297,0	254,0	43,0	256,0	+2	$C_8H_{17}COOH$
CH_3OH $C_8H_{17}COOH$	314,0	270,0	44,0	273,0	+3	$C_9H_{19}COOH$
CH_3OH $C_9H_{19}COOH$	330,0	Mittel	41,0			

Da die Siedepunkte der Aldehyde um den Werth 26 wachsen, so muss die constante Zahl in diesem Falle 60—26 = 34 sein, wie es in der That zutrifft (Tabelle 14).

Tabelle 14.

	1	2	3	4	5	
CH_3OH CH_3CHO	80,8	49,0	31,8	47,4	−1,6	C_2H_5CHO
CH_3OH C_2H_5CHO	109,0	75,0	34,0	75,6	+0,6	C_3H_7CHO
CH_3OH C_3H_7CHO	135,0	102,0	33,0	101,6	−0,4	C_4H_9CHO
CH_3OH C_4H_9CHO	162,0	128,0	34,0	128,6	+0,6	$C_5H_{11}CHO$
CH_3OH $C_5H_{11}CHO$	188,0	154,0	34,0	154,6	+0,6	$C_6H_{13}CHO$
CH_3OH $C_6H_{13}CHO$	214,0	Mittel	33,4			

Bei den Nitrilen — es lohnt nicht, die Tabelle abzudrucken — finden wir wieder ca. 41, bei den einseitig homologen Ketonen 37, bei den beiderseitig homologen Ketonen ungefähr das Doppelte (78,5), bei den Aminen 33 etc.; bei secundären Alkoholen kommt Flawitzky mit Hülfe zweier Moleküle Methanol zu der Zahl 100 = 120 — 20. Er hätte somit nicht umfangreiche Tabellen nöthig gehabt, um zu seinen Resultaten zu gelangen. Dass er aber zu diesem Zweck auch noch die Thatsachen willkürlich ändert, ist jedenfalls unzulässig. Methanol siedet nämlich ausnahmsweise nicht 20°, sondern blos 12,3° niedriger als Aethanol und somit würde schon das erste Glied der Flawitzky'schen Tabellen eine erhebliche Abweichung vom Werthe 40,6 zeigen. Flawitzky setzt deshalb den Siedepunkt des Methanols einfach auf 60° fest und führt so die gewünschte Uebereinstimmung herbei.

4. Eine Zusammenstellung der aliphatischen Amine ist, so weit mir bekannt, noch nicht gegeben worden. Aus Tabelle 15 geht hervor, dass auch die Aminoverbindungen eine constante Siedepunktsdifferenz zeigen, die bei primären 26,5, bei secundären etwa das Doppelte 50,9, bei Diaminen 20,7 beträgt. Die Zahlenunterschiede sind so gross, dass sie die Constitution aliphatischer Amine charakterisiren. Basen mit ringförmiger Atomgruppirung haben zum Theil erheblich abweichende Werthe[1]), die Homologen des Anilins und Piperidins 11, die Pyridinbasen 20,8. Der Siedepunkt des bisher vergeblich gesuchten Diaminomethans müsste ungefähr bei 96°, der des 1,6-Diaminohexans bei 198° liegen.

Die Siedepunktsdifferenz der primären Amine ist fast dieselbe wie die der Aldehyde. Beide Körperklassen besitzen

[1]) Marckwald, S. 26.

jedoch noch eine weitere und zwar ausserordentlich frappante Aehnlichkeit. Die Amine haben dieselben Siedepunkte wie die Aldehyde mit gleichem Kohlenstoffgehalt. (Tabelle 16.)

Tabelle 15.

			∂
Aminomethan . . .	CH_3NH_2	5,8	24,5
Aminoäthan	$C_2H_5NH_2$	18,7	30,3
1-Aminopropan . . .	$C_3H_7NH_2$	49,0	26,5
1-Aminobutan . . .	$C_4H_9NH_2$	175,5	27,5
1-Aminopentan . . .	$C_5H_{11}NH_2$	103,0	26,0
1-Aminohexan . . .	$C_6H_{13}NH_2$	129,0	25,0
1-Aminoheptan . . .	$C_7H_{15}NH_2$	154,0	25,5
1-Aminooktan . . .	$C_8H_{17}NH_2$	186,0	
		Mittel	26,5
Dimethylamin . . .	CH_3NHCH_3	7,3	48,2
Diäthylamin	$C_2H_5NHC_2H_5$	55,5	54,4
Dipropylamin . . .	$C_3H_7NHC_3H_7$	109,9	50,1
Dibutylamin	$C_4H_9NHC_4H_9$	160,0	
		Mittel	50,9
1,2-Diaminoäthan . .	$NH_2(CH_2)_2NH_2$	116,5	19,0
1,3-Diaminopropan. .	$NH_2(CH_2)_3NH_2$	135,5	23,2
1,4-Diaminobutan . .	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	159,0	19,5
1,5-Diaminopentan .	$NH_2(CH_2)_5NH_2$	178,5	
		Mittel	20,7

Tabelle 16.

CH_3CHO	20,8	18,7	$CH_3CH_2NH_2$
C_2H_5CHO	49,5	49,7	$C_2H_5CH_2NH_2$
C_3H_7CHO	73—77	75,5	$C_3H_7CH_2NH_2$
C_4H_9CHO	103,4	103,0	$C_3H_4CH_2NH_2$
$C_5H_{11}CHO$	127,9	128—130	$C_5H_{11}CH_2NH_2$
$C_6H_{13}CHO$	155,0	153—155	$C_6H_{13}CH_2NH_2$
$(CH_3)_2CHCHO$	63—64	67,7	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$
$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	92,5	95,0	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2$
$CH_2:CHCHO$	52,2	53,3	$CH_2:CHCH_2NH_2$

Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene. Sie erstreckt sich nicht blos auf Verbindungen mit primären, sondern auch auf solche mit secundären und ungesättigten Alkylen. Nur Dimethylpropanal $(CH_3)_3CCHO$ (74°—75°) zeigt eine erheblich niedrigeren Siedepunkt als das zugehörige Amin (82°—83°).

Daher ist der Verdacht, dass mindestens eine jener Zahlen ungenau ist, naheliegend und berechtigt. Die Siedetemperaturen der tertiären Amine zeigen keine Gesetzmässigkeit. Die Zahlen nehmen in unregelmässigen Intervallen ab.

Tabelle 17.

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	35,0	35,5	$CH_3CH_2OCH:CH_2$
$CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$	63,6	64,0	$CH_3CH_2OCH_2CH:CH_2$
$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$	86,0	85,0	$CH_2:CHCH_2OCH_2CH:CH_2$
$CH_3CH_2COOCH_3$	79,5	80,3	$CH_2:CHCOOCH_3$
$CH_3CH_2COOC_2H_5$	98,8	98,5	$CH_2:CHCOOC_2H_5$
$CH_3CH_2COOC_3H_7$	122,4	122,9	$CH_2:CHCOOC_3H_7$
$CH_3CH_2COOC_3H_5$	124—124,5	119—124	$CH_2:CHCOOC_3H_5$
$CH_3CHBrCOOC_2H_5$	159—160	155—158,5	$CH_2:CBrCOOC_2H_5$

5. Bekanntlich sieden gesättigte und ungesättigte Verbindungen häufig bei der gleichen Temperatur. Das ist für Paraffine, für Säuren, Halogen-Verbindungen, auch für einige Ester und Alkohole nachgewiesen worden. (Marckwald.) Das Gesetz gilt ferner, wie ein Blick auf Tabelle 17 lehrt, auch für die Aether, ferner für die zusammengehörigen Ester der Propansäure und Propensäure. Speciell haben Allyl- und Propylverbindungen nahezu ausnahmslos gleiche Siedepunkte. Diese Behauptung lässt sich leicht mittelst der sehr zahlreich bekannten Fettsäureallyl- und Propylester, sowie der hierher gehörigen Alkohole und Amine erhärten. (Tabelle 18.) In Tabelle 19 habe ich schliesslich als weiteres Beweismaterial eine Anzahl anderer gesättigter Substanzen zusammengestellt, Nitrile, Rhodan-, Senföl- und Nitroverbindungen, Ester der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, Borsäure etc. Aldehyde, Ketone und Merkaptane sind der besprochenen Regelmässigkeit meist nicht unterworfen. Nur Propanal und Propenal, sowie 2-Hexanon und 1,5-Hexanon haben ähnliche Siedepunkte, nicht z. B. Butanal (73°—74°) und 2-Butenal (104°—105°) oder Propanthiol (67°—68°) und 1-Thiolpropylen (97°—98°).[1]) Die Siedetemperatur des noch

[1]) Marckwald, welcher bereits auf einige der in Tabelle 19 aufgeführten Substanzen aufmerksam gemacht hat, stellt die Siedepunkte einer Anzahl gesättigter und ungesättigter Säuren zusammen. Er ver-

nicht dargestellten Heptansäureallylesters wird bei ca. 206° liegen, des Octansäureallylesters bei 225°, des 3-Methyl-3-Hydroxy-5-Hexens bei 140°, des 1-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentens bei 147°, des 3-Hydroxy-5-Hexens[1]) bei 135° etc.

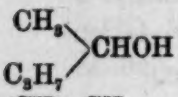
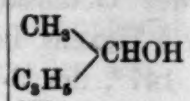
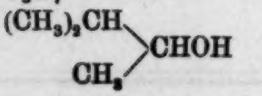
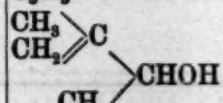
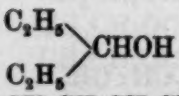
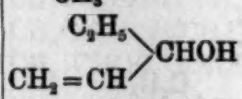
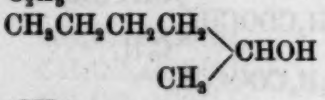
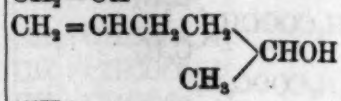
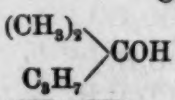
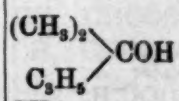
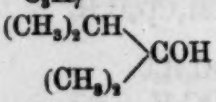
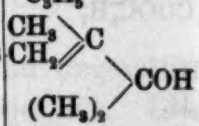
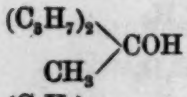
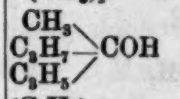
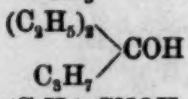
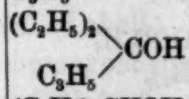
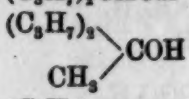
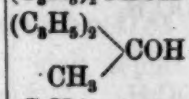
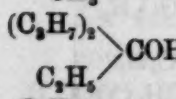
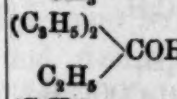
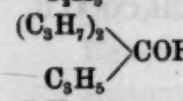
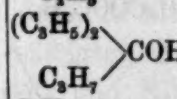
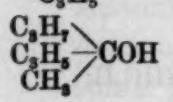
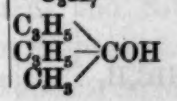
Tabelle 18.

$HCOOC_3H_7$	81,0	82—83	$HCOOC_3H_5$
$CH_3COOC_3H_7$	100,8	98—100	$CH_3COOC_3H_5$
$CH_2COOCH(C_2H_5)_2$	132,0	132,0	$CH_3COOCH(CH:CH_2)(C_2H_5)$
$C_2H_5COOC_3H_7$	122,4	124—125,5	$C_2H_5COOC_3H_5$
$C_3H_7COOC_3H_7$	142,7	142,5—143	$C_3H_7COOC_3H_5$
$(CH_3)_2CHCOOC_3H_7$	133,9	133,5—134	$(CH_3)_2CHCOOC_3H_5$
$(CH_3)_2CHCH_2COOC_3H_7$	155,9	154—155	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2C_3H_5$
$ClCH_2COOC_3H_7$	161,0	163,7—164	$ClCH_2COOC_3H_5$
$Cl_2CH_2COOC_3H_7$	176,7—177	175,6—175,8	$Cl_2CH_2COOC_3H_5$
$Cl_3CH_2COOC_3H_7$	187,0	183—184	$Cl_3CH_2COOC_3H_5$
$CH_3COCH(C_3H_7)(COOC_3H_7)$	208—209	206	$CH_3COCH(C_3H_5)(COOC_2H_5)$
$CH_3COC((C_3H_7)_2)(COOC_2H_5)$	235—236	239—241	$CH_3COC((C_3H_5)_2)(COOC_2H_5)$
$(C_3H_7)_2C(OH)(COOC_2H_5)$	208—210	213—216	$(C_3H_5)_2C(OH)(COOC_2H_5)$
$C_3H_7OCOCOOC_3H_7$	213,5	215,5	$C_3H_5OCOCOOC_3H_5$
$C_3H_7OCOCH_2CH_2COOC_3H_7$	246—247	249—250	$C_3H_5OCOCH_2CH_2COOC_3H_5$
$C_3H_7NH_2$	49,7	53,3	$C_3H_5NH_2$
$C_3H_7NHC_3H_7$	109,4—110,4	111	$C_3H_5NHC_3H_5$
$C_3H_7N(C_3H_7)_2$	156,5	155—158	$C_3H_5N(C_3H_5)_2$
$(CH_3)_2CHCH_2NHC_3H_7$	123—125	123	$(CH_3)_2CHCH_2NHC_3H_5$
C_3H_7OH	97,4	96,6	C_3H_5OH
C_4H_9OH	117,5	117	$CH_3CH:CHCH_2OH$

gleicht Butansäure (162,3°) nicht mit einer der zugehörigen ungesättigten Säuren (2-Butensäure, 185°, resp. Quartenylsäure, 171,9°), sondern mit Methylpropensäure $CH_2:C(CH_3)(CO_2H)$ (160,5°)!

[1]) Letztere Verbindung ist inzwischen, wie ich aus einem Referat der Berichte (27, 264) ersehe, von Hrn. Fournier (Bull. [3] 11, 124—125 dargestellt worden. Er fand den Siedepunkt 130°—132°.

Tabelle 18. (Fortsetzung.)

	118,5	115—116	
	112,5	115—117	
	116,5	114—114,5	
	136,0	138—139	
	122,5—123,5	119,5	
	117,0	117,5—118	
	161,5	159—160	
	160,5	156,0	
$(C_3H_7)_2CHOH$	153—154	151,0	$(C_2H_5)_2CHOH$
	161,5	158,4	
	179,5	175—176	
	192,0	194,0	
	159–160	158,4	

6. In der aromatischen Reihe sind aus leicht ersichtlichen Gründen weit weniger Siedepunktsregelmässigkeiten als bei aliphatischen Substanzen beobachtet worden, besonders beim Vergleich analoger Verbindungen verschiedener Körperklassen. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass der Ersatz eines Phenyls durch die Carboxylgruppe keine Siedepunktsänderung bewirkt. Diphenyl siedet bei 254°, Benzoësäure bei 250°; Phenylessigsäure bei 262°, Diphenylmethan

bei 262° etc. In Tabelle 20 sind alle hierher gehörigen Verbindungen, die ich finden konnte, aufgeführt. Eine Ausnahme von dieser Regel habe ich nicht constatiren können. Die Siedepunktsdifferenzen der zusammengehörigen Körper sind, zumal bei den hohen Graden, um die es sich hier handelt, sehr gering. Das statistische Material ist noch nicht gross, weil von vielen bekannten Substanzen, die an dieser Stelle erwähnt werden könnten, die Siedepunkte nicht angegeben und ferner eine Anzahl Säuren nicht unzersetzt destillirbar sind. Die Gesetzmässigkeit hört auf, sobald man in die Fettreihe übergeht. Bei Beobachtung der Schmelzpunkte jener Körper habe ich kein Gesetz auffinden können.

Tabelle 19.

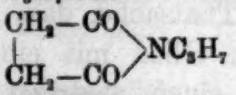
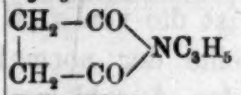
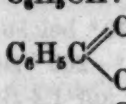
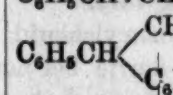
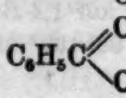
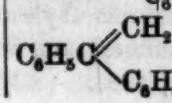
C_3H_7ONO	43—46	43,5—44,5	C_3H_5ONO
$C_3H_7ONO_2$	110,5	106,0	$C_3H_5ONO_2$
$(C_3H_7O)_3B$	172—175	168—175	$(C_3H_5O)_3B$
$(C_3H_7)_2S$	141,5—142,5	138,6	$(C_3H_5)_2S$
$C_6H_{13}CO_2H$	223—223,5	226—228	$C_3H_7CH:CHCH_2CO_2H$
CH_3CH_2CHO	49,5	52,4	$CH_2:CHCHO$
$CH_3COC_4H_9$	127,0	128—130	$CH_3COCH_2CH_2CH:CH_1$
C_3H_7SCN	163,0	161,0	C_3H_5SCN
C_3H_7NCS	152,7	150,7	C_3H_5NCS
	247—248	244—245	
C_3H_7CN	118,5	119,0	C_3H_5CN
$C_3H_7CH(CN)_2$	216—217	217—218	$C_3H_5CH(CN)_2$
$C_4H_9NO_2$	151—152	154—158	$C_4H_7NO_2$
$CH(OC_3H_7)_3$	196—198	196—205	$CH(OC_3H_5)_3$

Tabelle 20.

$C_6H_5CO_2H$	250	254	$C_6H_5C_6H_5$
$C_6H_5CH_2CO_2H$	262	262	$C_6H_5CHC_6H_5$
$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	280	284	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CO_2H$	295	290	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_5$
p-$CH_3C_6H_4CO_2H$	264	265	$CH_3C_6H_4C_6H_5$
$C_6H_5CH:CHCO_2H$	300	306	$C_6H_5CH:CHC_6H_5$
	265	269,5	
	267	277	

7. Das Schröder'sche Gesetz[1]), demzufolge zusammengehörige Methylketone, Methylester und Chloranhydride gleiche Siedepunkte zeigen, ist bisher nur bei Derivaten einbasischer Säuren bestätigt gefunden. Abkömmlinge zweibasischer Säuren folgen ihm mit einer einzigen Ausnahme (1,4-Butandisäure) nicht. (Tabelle 21.)

Tabelle 21.

$ClCOCH_2CH_2COCl$	190°—92°	$C_6H_5CH_2COCH_3$	220°
$CH_3OCOCH_2CH_2COOCH_3$	195,2°	$C_6H_5CH_2COOCH_3$	214°—216°
$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	194,0°	$CH_3C_6H_4COCH_3$	224°
$C_6H_5CH:CHCOCH_3$	262°	$CH_3C_6H_4COOCH_3$	217°
$C_6H_5CH:CHCOOCH_3$	263°	$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$	235°
$C_6H_5CH:CHCOCl$	170° bei 58 Mm.	$C_6H_5CH_2CH_2COOCH_3$	236,6°

Von aromatischen Säuren ist bis jetzt nur Benzoësäure angeführt worden, deren Methylketon und Methylester gleiche Siedepunkte haben. In der vorstehenden Tabelle gebe ich noch einige andere aromatische Säureester und Ketone an, die der Schröder'schen Regel folgen.[2])

8. Schmelzpunktsregelmässigkeiten sind weit seltener als Siedepunktsregelmässigkeiten beobachtet worden. Am bekanntesten ist die von v. Baeyer[3]) constatirte Thatsache, dass in der Reihe der normalen Fettsäuren jedes Glied mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt als das nächst höhere hat. Dasselbe Gesetz beherrscht die Säureamide mit 6—14 Kohlenstoffatomen (Tabelle 22), während sowohl die höheren wie die niedrigeren Glieder vereinzelt Abweichungen zeigen.

Auch die Oxysäuren, Homologe der Aethanolsäure, folgen dieser Regel, wobei man ausserdem bemerkt, dass der Schmelzpunkt der Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen abwechselnd steigt und fällt (Tabelle 23).

---

[1]) Ber. 16, 1312.

[2]) Das Cinnamylchlorid, für welches der Siedepunkt 170° bei 58 Mm. angegeben ist, dürfte bei normalem Druck auch bei 260°—265° sieden, wie der Zimmtsäuremethylester. Der Zufall machte mich auf 1,4-Butansäureanhydrid aufmerksam, welches bei 261°, bei 50 Mm. bei 169° siedet.

[3]) Ber. 10, 1286.

Tabelle 22.

Hexanamid	$C_5H_{11}CONH_2$	100,0
Heptanamid	$C_6H_{13}CONH_2$	95,0
Oktanamid	$C_7H_{15}CONH_2$	110,0
Nonanamid	$C_8H_{17}CONH_2$	92,5
Dekanamid	$C_9H_{19}CONH_2$	98,0
Undekanamid	$C_{10}H_{21}CONH_2$	80,5
Duodekanamid	$C_{11}C_{23}CONH_2$	102,0
Tridekanamid	$C_{12}H_{25}CONH_2$	98,5
Myristinsäureamid	$C_{13}H_{27}CONH_2$	102,0

Tabelle 23.

Aethanolsäure	$HCH(OH)CO_2H$	78—79
2-Propanolsäure	$CH_3CH(OH)CO_2H$	flüssig
2-Butanolsäure	$C_2H_5CH(OH)CO_2H$	43—44
2-Pentanolsäure	$C_3H_7CH(OH)CO_2H$	31,0
2-Hexanolsäure	$C_4H_9CH(OH)CO_2H$	73,0
2-Heptanolsäure	$C_5H_{11}CH(OH)CO_2H$	59—60
2-Oktanolsäure	$C_6H_{13}CH(OH)CO_2H$	69,5
2-Hexadekanolsäure	$C_{16}H_{32}O_3$	82—83
Oxymargarinsäure	$C_{17}H_{34}O_3$	80,0
2-Oktodekanolsäure	$C_{18}H_{36}O_3$	84—85

Tabelle 24.

1,4-Butandisäure	$CO_2HCH_2CH_2CO_2H$	185
Methylbutandisäure	$CO_2HCH(CH_3)CH_2CO_2H$	112
Pentansäure-3-Methylsäure	$CO_2HCH(C_2H_5)CH_2CO_2H$	98
Hexansäure-3-Methylsäure	$CO_2HCH(C_3H_7)CH_2CO_2H$	91
Heptansäure-3-Methylsäure	$CO_2HCH(C_3H_7)CH_2CO_2H$	81
Aminoäthansäure	$NH_2CH_2CO_2H$	234
3-Aminopropansäure	$NH_2CH_2CH_2CO_2H$	196
4-Aminobutansäure	$NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	183,5
5-Aminopentansäure	$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	157,5

Besonders eigenartig sind die Schmelzpunktsverhältnisse der zweibasischen Säuren. Für die Homologen der 1,4-Butandisäure ($(CH_2)_2(CO_2H)_2$, $(CH_2)_3(CO_2H)_2$ etc.) gilt bekanntermassen

nicht nur das v. Baeyer'sche Gesetz, sondern sie zeigen noch die weitere Eigenthümlichkeit, dass „der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffatomen mit steigendem Molekulargewicht fällt und bei den Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen steigt; die beiden Reihen scheinen einem gemeinsamen mittleren Werthe zuzustreben." Betrachten wir eine andere homologe Reihe, die ihren Ausgangspunkt auch von der Butandisäure nimmt, (Methylbutandisäure, Pentansäure-3-Methylsäure etc.; Tabelle 24). Man sieht, die Schmelzpunkte fallen, gleichgültig, ob die Zahl der Kohlenstoffatome gerade oder ungerade ist. Dasselbe trifft auch für die Reihe der normalen Aminsäuren zu. (Dieselbe Tabelle.) Anders bei den Homologen der Propandisäure, deren Schmelzpunkte ich in der nächsten Tabelle (25) gebe. Hier sehen wir eine Umkehrung der v. Baeyer'schen Regel: Jede Säure mit ungerader Kohlenstoffzahl schmilzt höher als die nächst folgende mit ungerader Kohlenstoffzahl. Gleichzeitig nehmen beide Schmelzpunktsreihen ab.

Tabelle 25.

Propandisäure	$CH_2(CO_2H)_2$	132
Methylpropandisäure	$CH_3CH(CO_2H)_2$	130
Butansäure-2-Methylsäure . .	$C_2H_5CH(CO_2H)_2$	111,5
Pentansäure-2-Methylsäure .	$C_3H_7CH(CO_2H)_2$	96
Hexansäure-2-Methylsäure . .	$C_4H_9CH(CO_2H)_2$	101,5
Heptansäure-2-Methylsäure .	$C_5H_{11}CH(CO_2H)_2$	82

9. Ueber die Aenderung, die der Schmelzpunkt beim Uebergang einer Fettsäure in ein Keton oder einen Alkohol erfährt, hat Kipping[1]) eine Untersuchung angestellt. Seine Arbeit ist mir nicht zugänglich. Doch scheint er nach einem Auszuge, den Nernst und Hesse geben, nur den Uebergang einer Säure $C_nH_{2n+1}CO_2H$ in $(C_nH_{2n+1})_2CO$ und $(C_nH_{2n+1})_2CHOH$ behandelt zu haben. Zu frappanteren Resultaten gelangt man, wenn man die Schmelzpunktsänderung betrachtet, die bei der Verwandlung eines Ketons $C_nH_{2n+1}COCH_3$ in $C_nH_{2n+1}COOH$ und $C_nH_{2n+1}CH_2OH$ stattfindet. (Tabelle 26 und 27.)

[1]) Chem. Soc. 63, 465 (1893).

Tabelle 26.

		δ		
$C_8H_{17}COCH_3$	3,5	9,0	12,5	$C_8H_{17}COOH$
$C_9H_{19}COCH_3$	15,0	15,0	30,0	$C_9H_{19}COOH$
$C_{10}H_{21}COCH_3$	21,0	7,5	28,5	$C_{10}H_{21}COOH$
$C_{11}H_{23}COCH_3$	28,0	15,6	43,6	$C_{11}H_{23}COOH$
$C_{12}H_{25}COCH_3$	33,5	7,0	40,5	$C_{12}H_{25}COOH$
$C_{13}H_{27}COCH_3$	39,0	14,8	53,8	$C_{13}H_{27}COOH$
$C_{14}H_{29}COCH_3$	43,3	7,7	51,0	$C_{14}H_{29}COOH$
$C_{15}H_{31}COCH_3$	48,0	14,0	62,0	$C_{15}H_{31}COOH$
$C_{16}H_{33}COCH_3$	51,5	8,4	59,9	$C_{16}H_{33}COOH$
$C_{17}H_{35}COCH_3$	55,5	13,7	69,2	$C_{17}H_{35}COOH$

Tabelle 27.

$C_9H_{19}CH_2OH$	7,0	23,0	30,0	$C_9H_{19}COOH$
$C_{11}H_{23}CH_2OH$	24,0	19,6	43,6	$C_{11}H_{23}COOH$
$C_{13}H_{27}CH_2OH$	38,0	15,8	53,8	$C_{13}C_{27}COOH$
$C_{15}H_{31}CH_2OH$	49,3	12,7	62,0	$C_{15}C_{31}COOH$
$C_{17}H_{35}CH_2OH$	59,0	10,2	69,2	$C_{17}H_{35}COOH$

Wie ersichtlich, schmelzen die Ketone, deren Alkyle eine gerade Kohlenstoffzahl haben, durchschnittlich 7,9° niedriger als die zugehörigen Säuren, die Ketone, deren Alkyle eine ungerade Kohlenstoffzahl haben, um einen etwa doppelt so grossen Werth (14,6°) niedriger als die entsprechenden Säuren. Mit Hülfe dieser constanten Zahlen können wir die Schmelzpunkte analoger unbekannter Ketone berechnen, $CH_3COC_{18}H_{37}$ wird bei 57°—58°, $CH_3COC_{19}H_{39}$ bei 60°—62° schmelzen. Die Zahlendifferenzen, die man beim Vergleich der Schmelzpunkte der Säuren und Alkohole erhält, sind nicht constant, sondern nehmen z. B. in der Reihe der Verbindungen mit ungeraden Alkylen stetig um 4°—3° ab, so dass danach das noch nicht dargestellte 1-Hydroxyeikosan bei 66,5° — 67,5° schmelzen dürfte. Für eine Untersuchung der Alkohole $C_8H_{17}CH_2OH$, $C_9H_{19}CH_2OH$ etc., reicht das vorhandene Zahlenmaterial nicht aus.

München, Mai 1894.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

II.

1. Brühl's Arbeit über die Bindungsverhältnisse im Benzol.

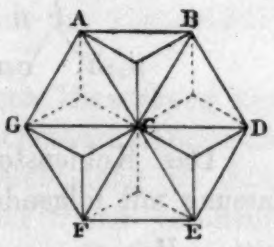
In Bd. 49, S. 201 dieses Journals führt Brühl eine Reihe von Thatsachen an, die für das Vorhandensein von drei Doppelbindungen im Benzolkerne sprechen. So stellt er gewisse, hinsichtlich des Molekularvolums, der Molekularrefraction und -dispersion beobachtete Gesetzmässigkeiten zusammen, die in der ihnen gegebenen Anordnung wohl geeignet sind, als Beweise gelten zu können. Diesen thatsächlich vorhandenen Beziehungen stehen jedoch die thermochemischen Beobachtungen Stohmann's entgegen. Deren Bedeutung weiss nun Brühl abzuschwächen durch den Einwurf, dass diese kein wahres Bild der Bindungsverhältnisse geben können, da sich noch andere Einflüsse in Betreff derselben geltend machen. Dieser Einwurf ist berechtigt. Allerdings spiegeln nun auch die von Brühl angeführten Thatsachen nicht die Bindungsverhältnisse vollkommen klar wieder, da Molekularvolum, -refraction und -dispersion zwar additive Eigenschaften sind, die jedoch, wie Brühl auch zugiebt, durch andere (constitutive) Ursachen beeinflusst werden. Nun mag ja diese Wirkung bei den uns hier interessirenden Betrachtungen nur wenig zur Geltung kommen, und nehmen wir deshalb einmal an, das Vorhandensein von drei Doppelbindungen im Benzolkerne sei thatsächlich erwiesen, so ist doch kein Grund vorhanden, Sachse's Benzolconfiguration[1]) eine hervorragende Wichtigkeit beizulegen. Durch die Besetzung von sechs Flächen eines Oktaëders, von dem zwei einander parallele Flächen wegzudenken sind, mit Tetraëdern findet in den Oktaëderecken ein Zusammentreffen von je drei Tetraëderecken statt. Die Tetraëder sollen sich bekanntlich in ihren Ecken binden. Das ist aber doch für je drei zu-

[1]) Sachse, Ber. 21, 2530; 23, 1363.

sammenstossende Tetraëderecken unmöglich, da sich immer nur je zwei Bindungen sättigen können.

Sachse[1]) suchte diese Schwierigkeit durch die Annahme abnormer Kantenbindungen zu umgehen, meines Erachtens ohne dadurch den Werth seiner Configuration zu erhöhen, da eine derartige Voraussetzung nur neue Schwierigkeiten schafft.

Es erübrigt mir noch die Beziehungen meiner Benzolconfiguration zur Kekulé'schen Formel klarzulegen, und ich hoffe zeigen zu können, dass der Unterschied nicht so bedeutend ist, als es den Anschein hat. Unter einer centrischen Bindung wird man eine solche verstehen, bei der sich alle Bindungseinheiten insgesammt im Centrum sättigen, unter einer diagonalen eine solche, bei der sich je zwei gegenüberstehende verknüpfen. Meine Benzolconfiguration vereinigt nun beide. Sie ist aber auch im Stande, die Anhänger der Kekulé'schen Formel zu befriedigen, wir brauchen nur die Bindungen *CA*, *CD*, *CF* als doppelte zu betrachten, so bleiben noch die einfachen Bindungen bei *B*, *E* und *G*. Natürlich kann man auch *CB*, *CE* und *CG* als Doppelbindungen auffassen, wodurch dann bei *A*, *D* und *F* einfache Bindung stattfindet.

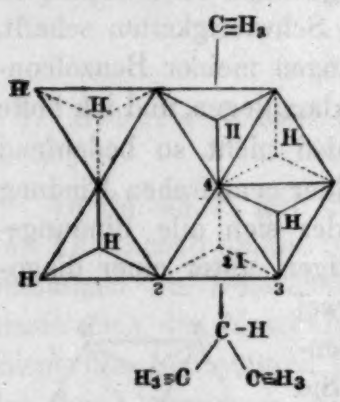


2. Die optische Activität des Limonens.

Vor Kurzem machte A. von Baeyer[2]) Mittheilungen über die Constitution des Limonens sowie über die optische Activität desselben. Nach den Untersuchungen dieses Forschers hat dieser Körper folgende Constitution:

[1]) Sachse, Z. phys. Ch. **11**, 184—219.
[2]) v. Baeyer, Ber. 1894, **27**, 436—454.

Es ist also ein Δ 1,3-Dipenten oder nach der neuen Nomenclatur Terpadien. Nach der Kekulé'schen Auffassung des Benzolkerns besitzt dasselbe kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und kommt Baeyer deshalb zu folgendem Schluss:



„Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Lebel und van't Hoff'schen Lehre gebunden ist."

Stellen wir uns nun aber das Limonen mittelst unserer Benzolconfiguration dar, so scheint doch der Nachweis eines solchen asymmetrischen Kohlenstoffatoms durchführbar zu sein.

Das Kohlenstoffatom I steht nämlich nach unser Auffassung mit folgenden Gruppen in Verbindung:

1. $-C\begin{cases} H \\ (CH_3)_2 \end{cases}$ 2. $-CH_2-$ 3. $-CH=CH-$ 4. $-C\begin{cases} \\ CH_3 \end{cases}$.

Auch für das event. in Betracht kommende Δ 1,4-Terpadien lassen sich in ähnlicher Weise asymmetrische Kohlenstoffatome nachweisen, wobei ich noch bemerken möchte, dass im Δ 1,3-Terpadien das Kohlenstoffatom II ebenfalls mit vier verschiedenen Gruppen in Verbindung steht.

Wie mir scheint, lässt sich mittelst unserer Benzolconfiguration auch das Auftreten von Cistransformen leicht erklären, und gestatte ich mir in betreff dieses Punktes auf das in meiner früheren Arbeit[1]) Gesagte hinzuweisen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 1894, 313.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

62. Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- und Oelsäure;

von

J. Lebedeff.

Die durch die Untersuchungen von M. C. und Alex. Saytzeff[1]) constatirte Isomerisation der Oelsäure, durch Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente, zu Isoölsäure, bewogen mich, auf den Vorschlag des Herrn Prof. A. Saytzeff eine analoge Untersuchung mit der Elaïdinsäure vorzunehmen.

Die Elaïdinsäure wurde von mir durch Einwirkung von salpetrigsaurem Salz und Salpetersäure auf Oelsäure dargestellt, und die Reaction der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente wurde nach der in der früher veröffentlichten Abhandlung von P. Alexandroff und N. Saytzeff[2]) genau beschriebenen Methode ausgeführt.

Nach Zersetzung der aus Elaïdinsäure erhaltenen Jodstearinsäure mittelst alkoholischem Aetzkali, Abdestilliren des Alkohols und Abscheiden der fetten Säure aus dem Kaliumsalze, wurde diese letztere als eine krystallinische Masse erhalten, die beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure bei 30°—31° erstarrte. Eine so niedrige Erstarrungstemperatur der erhaltenen Säure, gegenüber der Elaïdinsäure, wies schon darauf hin, dass diese letztere eine Veränderung erlitten hatte. Von den zwei von mir angewandten Trennungsverfahren der in der krystallinischen Masse befindlichen Säuren, nämlich durch Umkrystallisiren des Zinksalzes aus heissem Alkohol und durch Auflösen des Bleisalzes in Aether, erwies sich das letztere Verfahren am praktischsten. Darum wurde die erhaltene Säure in ihr Bleisalz verwandelt, das so lange mit Aether behandelt wurde, bis etwa $^1/_3$ des ganzen Salzes in Lösung überging. Sodann wurde das aufgelöste und das im Rückstande erhaltene Salz mit Salzsäure zersetzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 385. [2]) Das. 49, 58.

Die aus dem löslichen Bleisalze abgeschiedene Säure blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Um mich zu überzeugen, ob in derselben Oelsäure vorhanden sei, wurde sie mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Das Produkt dieser Oxydation krystallisirte aus der alkoholischen Auflösung in rhombischen sechsseitigen Täfelchen, schmolz bei 135°—136° und liess überhaupt in den übrigen Eigenschaften keinen Zweifel über seine Identität mit der aus der Oelsäure entstehenden Dioxystearinsäure übrig.

Die aus dem in Aether unlöslichen Bleisalze abgeschiedene Säure stellt eine feste, krystallinische Masse dar, die nach dem Schmelzen bei 35° erstarrte. Diesem Erstarrungspunkt nach musste man vermuthen, dass in diesem Theil der Säure noch eine Beimengung von Oelsäure vorhanden sei. Das Entfernen der letzteren gelingt mit grosser Mühe nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus bedeutender Aethermenge bei der strengsten Winterkälte. Dieser Umstand deutete schon darauf hin, dass in diesem Theil der Säure keine Elaïdinsäure vorhanden ist, da letztere sich von der Oelsäure sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Aether trennen lässt. Indem wir die strenge Kälte des letzten Winters benutzten, gelang es uns, ein ziemlich reines Präparat zu erhalten, welches im Haarröhrchen bei 43°—45° schmolz und über 40° erstarrte. Die Analyse dieses Präparates gab folgendes Resultat.

1. 0,1260 Grm. der Substanz gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,1400 Grm. H_2O.

2. 0,1895 Grm. der Substanz gaben 0,5340 Grm. CO_2 und 0,2070 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:
	1.	2.	
C	76,94	76,85	76,59 %
H	12,34	12,14	12,05 „ .

Das Natronsalz, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 bereitet, wird erhalten in Form einer durchsichtigen, krystallinischen Masse und ist gänzlich verschieden von dem Natronsalz der Elaïdinsäure, welches bekanntlich in glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Natriumbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze gab folgendes Resultat:

0,6130 Grm. des Salzes gaben 0,1415 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{18}H_{33}O_2$:
Na	7,47	7,56 %

Das Silbersalz, durch Fällen der Natronsalzauflösung mit $AgNO_3$ erhalten und im Exsiccator getrocknet, wurde geglüht:

1. 0,5540 Grm. des Salzes gaben 0,1520 Grm. Ag.
2. 0,5968 Grm. des Salzes gaben 0,1645 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$AgC_{18}H_{33}O_2$:
Ag	27,43	27,58	27,76 %

Das Zinksalz, durch Fällen der Natronsalzauflösung mit $ZnSO_4$ bereitet und bei 100° getrocknet, gab folgendes Resultat:

0,6440 Grm. des Salzes gaben 0,0825 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $Zn(C_{18}H_{33}O_2)_2$:
Zn	10,24	10,36 %

Um endgültig zu beweisen, dass die untersuchte Säure wirklich mit der Isoölsäure identisch ist, bereitete ich aus meiner Säure die Dioxystearinsäure sowohl durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, als auch mittelst der Bromverbindung der Säure.

Die Oxydation von 25 Grm. Säure (Schmelzp. 43°—45°), unter denselben Bedingungen wie die Oxydation der Isoölsäure ausgeführt, gab eine Säure, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether im Haarröhrchen bei 78°—80° schmilzt und bei 65°—64° erstarrt. Diese Säure scheidet sich aus der Aetherauflösung als ein krystallinisches Pulver ab, das sich schwerer in Aether, als in Alkohol löst. Die Analyse der Säure und ihres Natron- und Silbersalzes gab ein der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entsprechendes Resultat:

0,1685 Grm. der Säure gaben 0,4205 Grm. CO_2 und 0,1735 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:
C	68,06	68,35 %
H	11,44	11,39 „.

Das Natronsalz.

0,4680 Grm. des Salzes gaben 0,0965 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{18}H_{35}O_4$:
Na	6,68	6,80 %.

Das Silbersalz.

0,5480 Grm. des Salzes gaben 0,1390 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{18}H_{35}O_4$:
Ag	25,36	25,53 %

Dibromisoölsäure und Silberoxyd. Zum vergleichenden Studium wurden Verbindungen mit Brom sowohl der von mir erhaltenen Säure, als auch der nach M. C. und A. Saytzeff[1]) durch Destillation der Oxystearinsäure bereiteten Isoölsäure dargestellt. In beiden Fällen wurde die Anlagerung von Brom in einer ätherischen Lösung ausgeführt, und der Aether darauf durch freies Verdunsten an der Luft entfernt.

In Uebereinstimmung mit den Angaben der Genannten reagirten beide Bromprodukte sehr schwierig mit feuchtem Silberoxyd selbst beim Erhitzen, so dass die Temperatur bis zum Schmelzen des Gemisches gesteigert werden musste. Nach der Reaction wurde die abgekühlte geschmolzene Masse zu Pulver zerrieben, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, der Niederschlag abfiltrirt und einer Extraction mit heissem Alkohol unterworfen. Die alkoholischen Auflösungen wurden mit Aetzkali gekocht, darauf die Dioxysäuren mit Schwefelsäure abgeschieden und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Auf solche Weise wurden in beiden Fällen Säuren erhalten, die in allen Eigenschaften sowohl mit einander, als auch mit der oben erwähnten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Dioxystearinsäure vollkommen identisch waren.

Somit lassen die beschriebenen Resultate keinen Zweifel übrig, dass die Anlagerung und Ausscheidung von Jodwasserstoff bei der Elaïdinsäure ganz ebenso vor sich geht, wie bei der Oelsäure, d. h. dass hier eine Isomerisation der Elaïdinsäure in Oel- und Isoölsäure geschieht. Diese Facta sind meiner Meinung nach vom Standpunkt der Theorie interessant. Die Bildung der Elaïdinsäure aus Oelsäure, die von mir ausgeführte umgekehrte Verwandlung der Elaïdinsäure in Oelsäure und endlich die Bildung der nämlichen Produkte aus Oel- und Elaïdinsäure, alles dies sind ohne Zweifel triftige Gründe zur Annahme der geometrischen Isomerie von Oel- und Elaïdinsäure.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 275.

63. Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruca- und Erucasäure;

von

N. Saytzeff.

Gleichzeitig mit der voraufgehenden Arbeit von J. Lebedeff über die Elaïdinsäure unternahm ich unter der Leitung meines Vaters, Prof. A. Saytzeff, in derselben Richtung eine Untersuchung der Brassidinsäure, welche ich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Salz und Salpetersäure auf Erucasäure bereitet hatte. Da zu erwarten war, dass aus Brassidinsäure, nach Analogie mit der Elaïdinsäure, durch die Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente Isoerucasäure entstehen würde, welche in einigen physikalischen Eigenschaften der Brassidinsäure sehr ähnlich ist, so bemühte ich mich zuerst, diese letztere in möglichst reinem Zustande zu bereiten.

Die auf obige Weise dargestellte Brassidinsäure wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, und diese Operation so lange wiederholt, bis die Schmelz- und die Erstarrungstemperatur vollkommen constant wurden. So wurde ein Präparat erhalten, das im Haarröhrchen bei 65° schmolz und bei 56° erstarrte; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure erstarrte sie bei 60°. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung der Brassidinsäure:

0,1355 Grm. der Säure gaben 0,3870 Grm. CO_2 und 0,1545 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2$:
C	77,89	78,10 %
H	12,67	12,42 „.

Zur Darstellung der Jodbehensäure wurden zur Reaction 87 Grm. Brassidinsäure, aus 100 Grm. Jod und 10 Grm. Phosphor erhaltenes PJ_3 und 20—30 Ccm. verdünnter Jodwasserstoffsäure genommen. Die Darstellung der Jodbehensäure selbst und die Zersetzung derselben mit alkoholischem Aetzkali wurde ganz ebenso ausgeführt, wie dies bei der Bereitung der Isoerucasäure aus Erucasäure genau beschrieben ist.

Die aus dem Kaliumsalze mit Schwefelsäure abgeschiedene fette Säure wurde einem dreimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol unterworfen, wobei die sich jedesmal abscheidende Säure zwischen Papier abgepresst, über Wasser umgeschmolzen und darauf ihr Schmelz- und Erstarrungspunkt im Haarröhr-

chen bestimmt wurde. Die Resultate dieses Umkrystallisirens sind aus dem Folgenden zu ersehen:

1. Bei der 1. Krystallisation wurden erhalten 55 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 50°—52° und Erstarrungsp. 48°—46°.

2. Bei der 2. Krystallisation wurden erhalten 38 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 53°—55° und Erstarrungsp. 49°—47°.

3. Bei der 3. Krystallisation wurden erhalten 25 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 54°—56° nnd Erstarrungsp. 51°—50°.

Bei der 3. Krystallisation erhaltene Säure veränderte sich nach einem neuen Umkrystallisiren nicht mehr im Schmelz- und Erstarrungspunkte. Die Analyse der so erhaltenen Säure gab folgendes Resultat.

0,1675 Grm. der Säure gaben 0,4800 Grm. CO_2 und 0,1915 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2$:
C	78,14	78,10 %
H	12,70	12,42 „.

Die Salze dieser Säure wurden ebenso bereitet, wie dies in meiner gemeinschaftlich mit P. Alexandroff ausgeführten Arbeit beschrieben ist.

Das Natronsalz scheidet sich aus heisser, gesättigter, alkoholischer Lösung als eine durchsichtige, krystallinische Masse ab.

0,3375 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0670 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{22}H_{41}O_2$:
Na	6,47	6,39 %.

Das Kalksalz:

0,4005 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,0725 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $Ca(C_{22}H_{41}O_2)_2$:
Ca	5,32	5.60 %.

Das Silbersalz:

0,5125 Grm. des Salzes, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1260 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{41}O_2$:
Ag	24,58	24,27 %.

Beim Behandeln der in Eisessig gelösten Säure mit Brom wurde eine Dibrombehensäure vom Schmelzpunkt 43°—46° erhalten. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat.

0,3390 Grm. der Säure gaben 0,2525 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{42}Br_2O_2$:
Br	31,69	32,13 %.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung, unter denselben Bedingungen wie diese

Reaction mit der Isoerucasäure ausgeführt wurde, ergab die Dioxybehensäure, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, im Haarröhrchen bei 87°—89° schmilzt und bei 81°—80° erstarrt. Eine Analyse ergab folgendes Resultat.

0,1090 Grm. der Säure gaben 0,2825 Grm. CO_2 und 0,1175 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:
C	70,68	70,97 %
H	11,97	11,83 „.

Es kann somit in Berücksichtigung der angeführten Untersuchungen der Säure selbst, als auch ihrer Salze, ihrer Verbindung mit Brom, und endlich ihres Oxydationsproduktes, kein Zweifel darüber obwalten, dass die untersuchte Säure mit Isoerucasäure identisch ist.

Da die Elaïdinsäure, nach Versuchen von J. Lebedeff, durch Aufnahme und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente ausser Isoölsäure auch noch Oelsäure giebt, so musste man erwarten, dass in meinen Versuchen sich noch Erucasäure gebildet hat, welche hauptsächlich in der Mutterlauge bei der ersten Krystallisation des Reactionsproduktes aus Alkohol bleiben musste. Da man nicht darauf rechnen konnte, aus dieser Mutterlauge die Erucasäure durch Umkrystallisiren in reiner Form auszuscheiden, so habe ich zum Beweise der Gegenwart dieser letzteren das aus Mutterlauge erhaltene Gemisch der Säuren durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Die bei dieser Reaction erhaltene, in Wasser unlösliche Säure gab in der That nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether Dioxybehensäure, welche gegen 130° schmilzt und alle übrigen Eigenschaften der aus Erucasäure resultirenden Dioxybehensäure besitzt. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch folgende Resultate der Analyse nachgewiesen.

0,1450 Grm. der Säure gaben 0,3755 Grm. CO_2 und 0,1545 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:
C	70,62	70,97 %
H	11,84	11,83 „.

Die hier beschriebenen Resultate weisen darauf hin, dass die aus Brassidinsäure erhaltene Jodbehensäure durch Abspaltung der Elemente von Jodwasserstoff dieselben Produkte giebt, wie die aus Erucasäure entstehende Jodbehensäure, nämlich Isoerucasäure und Erucasäure.

64. Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

M. Joukowsky.

Die Darstellung der Dioxybehensäure aus Brassidinsäure bei der Oxydation dieser letzteren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde im Laboratorium des Herrn Prof. A. Saytzeff noch im Jahre 1888 von Johann Leontijeff vorgenommen, und schon damals ist diese Dioxysäure rein dargestellt und analysirt worden; da jedoch im Anfange 1889 eine Untersuchung desselben Gegenstandes von Grüssner und Hazura[1]) veröffentlicht wurde, so wurde diese Arbeit aufgegeben. Jedoch machte sich in der letzten Zeit, in Anbetracht einiger im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Arbeiten, ein Vergleich der Dioxybehensäure aus Brassidinsäure mit den Dioxybehensäuren anderen Ursprungs nothwendig. Darum unternahm ich, auf Vorschlag des Herrn Prof. A. Saytzeff, eine Fortsetzung der Arbeit von J. Leontijeff. Die Hauptaufgabe meiner Untersuchung bestand im Auffinden von Bedingungen der grössten Ausbeute an Dioxybehensäure aus Brassidinsäure, da bei einer Wiederholung der Untersuchungen von A. Grüssner und Hazura sich gezeigt hatte, dass nach ihrer Methode eine sehr geringe Menge der genannten Säure erhalten wird.

Die Brassidinsäure wurde von mir durch Einwirkung von salpetrigsaurem Alkali und Salpetersäure auf Erucasäure bereitet.

Ein vorläufiger Oxydationsversuch der Brassidinsäure wurde von mir nach der von L. Urwanzoff[2]) für die Umwandlung der Erucasäure in Dioxybehensäure gegebenen Vorschrift ausgeführt, es wurden nämlich gleiche Quantitäten Brassidinsäure und Kaliumpermanganat und 30% Aetzkali in 1,5procent. wässriger Auflösung genommen. Die Oxydation der Brassidinsäure vollzieht sich bedeutend schwerer, als die der Erucasäure. Um

[1]) Wien. Mon. 10, 196.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 334.

eine vollkommene Entfärbung der Chamäleonlösung zu erzielen, musste das Gemisch, ungeachtet 48stündigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur, noch auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die nach dieser Oxydation aus dem Kaliumsalze abgeschiedene Säure, einige Mal aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, schmolz und erstarrte nur wenig höher als die Brassidinsäure. Dieser Umstand führte mich zur Vermuthung, dass die erhaltene Säure unveränderte Brassidinsäure mit einer kleinen Beimengung von Dioxybehensäure darstellt, was denn auch durch nachstehende Analysen der Natrium- und Silbersalze bestätigt wurde.

Das Natronsalz:

0,3600 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0705 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{22}H_{42}O_2$:	Berechnet für $C_{22}H_{43}O_4Na$:
Na	6,35	6,39	5,84 %.

Das Silbersalz:

0,2500 Grm. im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0605 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{41}O_2$:	Berechnet für $AgC_{22}H_{43}O_4$:
Ag	24,20	24,27	22,42 %.

Da indessen unter den Bedingungen des Versuches dennoch eine Oxydation stattgefunden hatte, so war zu vermuthen, dass in gegenwärtigem Falle die entstandene Dioxybehensäure eine weitere Spaltung erlitt, ähnlich wie die Oelsäure nach A. Saytzeff[1]) durch das Kaliumpermanganat oxydirt wird. Unter den Oxydationsprodukten konnte in der That die Bildung von ein- und zweibasischen gesättigten Säuren constatirt werden. Diese Säuren wurden jedoch, wegen der Schwierigkeit, dieselben in reinem Zustande zu erhalten und wegen des Mangels an Material, nicht näher untersucht.

Der folgende Oxydationsversuch der Brassidinsäure wurde unter Bedingungen, bei welchen J. Leontijeff arbeitete, angestellt, namentlich wurden diesmal bei gleichen Mengen Kaliumpermanganat und Brassidinsäure 50% Aetzkali genommen. Es wurden in diesem Fall schon an Dioxybehensäure 10% der angewandten Brassidinsäure gebildet.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 30.

Nachdem die beschriebenen Versuche mich überzeugten, dass die Ausbeute an Dioxybehensäure in directer Abhängigkeit von der zur Reaction genommenen Menge Aetzkali steht, so nahm ich bei einem neuen Oxydationsversuche zur Reaction, unter sonst gleichen Bedingungen, 75% Aetzkali. In diesem Versuche wurden gegen 20% Dioxybehensäure erhalten.

Die aus Brassidinsäure dargestellte Dioxybehensäure krystallisirt aus ätherischer Lösung in Gestalt von mikroskopischen Täfelchen. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich leichter in Alkohol, als in Aether. Der Schmelzpunkt der Säure im Capillarröhrchen liegt bei 99°—100° und der Erstarrungspunkt bei 88°—87°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2395 Grm. der Säure gaben 0,6210 Grm. CO_2 und 0,2545 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:
C	70,71	70,97 %
H	11,80	11,83 „ .

Das Natronsalz der Dioxybehensäure krystallisirt in Aggregaten, die aus dicken, nadelförmigen Krystallen bestehen.

1. 0,7280 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1230 Grm. $NaSO_4$.

2. 0,3080 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0520 Grm. $NaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$NaC_{22}H_{43}O_4$:
Na	5,47	5,46	5,84 %.

Das Silbersalz scheidet sich beim Fällen des Natronsalzes mit $AgNO_3$ in Gestalt eines weissen Niederschlags ab.

1. 0,4535 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1015 Grm. Ag.

2. 0,5320 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1190 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$AgC_{22}H_{43}O_4$:
Ag	22,35	22,36	22,54 %.

65. Zur Geschichte der Behensäure;

von

S. Talanzeff.

Die Behensäure wurde zuerst von Walter[1]) und A. Völcker[2]) aus Behenöl (Guilandina Moringa Lin., Moringa oleifera Lam.) erhalten. Die Angaben dieser Forscher weichen hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser Säure bedeutend von einander ab. Walter drückt die Zusammensetzung der Behensäure durch die Formel $C_{15}H_{30}O_2$ aus und gab für sie die Schmelztemperatur 52°—53° an; A. Völcker gab für die Zusammensetzung der Säure die Formel $C_{21}H_{42}O_2$ und für die Schmelztemperatur 76°. Indessen leitet A. Strecker[3]), in seiner Notiz zu der letzteren Arbeit, aus Analysen die Formel $C_{22}H_{44}O_2$ ab, welche von dieser Zeit an allgemein angenommen wurde. Danach wurde die Behensäure gemeinsam mit der Erucasäure aus dem fetten Oele des schwarzen Senfsamens von Goldschmidt[4]) abgeschieden, der[5]) gleichfalls die Behensäure auch künstlich erhielt, indem er die Erucasäure mit Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180°—190° erwärmt hatte. Goldschmidt giebt für die von ihm auf zweierlei Weise erhaltene Säure den Schmelzpunkt 75,5° an.

Berücksichtigt man den Umstand, dass die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ bei 75° schmilzt, so konnte man auf Grund theoretischer Erwägungen erwarten, dass die Behensäure einen höheren Schmelzpunkt besitzen müsse, als dies von den oben genannten Forschern gefunden worden ist. Diese Vermuthung wurde in der That jedesmal gerechtfertigt, sobald nur die Behensäure bei anderen Untersuchungen im Laboratorium von Prof. A. Saytzeff beiläufig erhalten wurde. Dieser Umstand bewog mich, die Behensäure in reinem Zustande darzustellen und einige ihrer physikalischen Eigenschaften genau zu untersuchen.

Die Behensäure wurde von mir aus der Erucasäure dargestellt, welche zuerst durch Einwirkung von PJ_3 und Wasser

---

[1]) Ann. Chem. 60, 271. [2]) Das. 64, 342. [3]) Das. S. 346.
[4]) Wien. Acad. 70, 451. [5]) Das. 72, 366.

in Jodbehensäure verwandelt wurde, und diese letztere darauf in alkoholischer Auflösung mit Zink und Salzsäure reducirt. Das Produkt dieser Reaction wurde zur Zersetzung des gebildeten Aethers der Behensäure mit Aetzkali verseift und das Kaliumsalz mit H_2SO_4 zerlegt. Die auf solche Weise erhaltene Behensäure wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelz- und Erstarrungspunkt sich nicht mehr veränderte. Als Endresultat wurde ein Präparat von Behensäure erhalten, das im Capillarröhrchen bei 84° schmolz und bei 79°—77° erstarrte; beim unmittelbaren Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure erstarrte sie bei 79° und darauf schmolz sie vollständig bei 83°. — Die Behensäure ist in Alkohol schwerer als in Aether löslich; beim Bestimmen der Löslichkeit wurden folgende Resultate erhalten.

100 Thle. Alkohol von 90° Tralles lösten bei 17° 0,102 Grm. der Säure auf.

100 Thle. Aether lösten bei 16° 1,922 Grm. der Säure auf.

Die Analyse der Behensäure ergab folgendes Resultat.

1. 0,1210 Grm. der Säure gaben 0,3450 Grm. CO_2 u. 0,1405 Grm. H_2O.
2. 0,3160 Grm. der Säure gaben 0,8965 Grm. CO_2 u. 0,3705 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{44}O_2$:
	1.	2.	
C	77,76	77,37	77,65 %
H	12,90	13,02	12,94 „ .

Das Natronsalz, welches durch Sättigen der alkoholischen Auflösung der Säure mit Na_2CO_3 erhalten wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,5420 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1010 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{22}H_{43}O_2$:
Na	6,05	6,35 %.

Das Silbersalz, welches durch Fällen der alkoholischen Auflösung des Natronsalzes mit $AgNO_3$ dargestellt wurde, lieferte bei der Analyse folgendes Resultat.

0,4030 Grm. des im Exsiccator getrocknet. Salzes gaben 0,0970 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{43}O_2$:
Ag	24,06	24,16 %.

Das Zinksalz, welches durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit $ZnSO_4$ dargestellt wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat.

0,3880 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0415 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $Zn(C_{22}H_{43}O_2)_2$:
Zn	8,59	8,74 %.

Somit zeigt die angeführte Untersuchung, dass die Behensäure im reinen Zustande, der oben gegebenen Vermuthung gemäss, einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt, als bisher angenommen wurde.

---

66. Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefliger Säure auf Oel- und Erucasäure;

von

M., C. und Alex. Saytzeff.

Die Untersuchungen von Strecker und Messel[1]), Credner[2]), Hübner und Geuther[3]), Müller[4]) und Pinner[5]) haben gezeigt, dass Maleïn- und Fumarsäure, Acroleïn, Mesityloxyd und Phoron sich mit Alkalibisulfiten direct vereinigen. Diese Reaction der directen Vereinigung geschieht auf Kosten der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome und giebt als Resultat Salze gesättigter Sulfosäuren.

In der Absicht, auch einige andere ungesättigte Verbindungen in dieser Richtung zu prüfen, haben wir zuerst eine Untersuchung der Oel- und Erucasäure vorgenommen. Beide Säuren gaben unter den bei unseren Versuchen eingehaltenen Bedingungen andere Resultate, als die oben erwähnten Verbindungen.

Reaction der Oelsäure mit Natriumbisulfit. Zur Reaction wurden 50 Grm. der Oelsäure und ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung des Bisulfits genommen.

---

[1]) Z. Chem. 1870, 459. [2]) Das. S. 77.
[3]) Ann. Chem. 114, 51.
[4]) Ber. 5, 1445. [5]) Das. 15, 592.

Das Gemisch dieser Substanzen wurde in einer zugeschmolzenen Röhre anfangs auf 100°, dann auf 150° erhitzt, und schliesslich liessen wir die Temperatur fast auf 170° steigen. Unter allen diesen Bedingungen, ungeachtet des anhaltenden Erwärmens, wurde keine bemerkbare Veränderung der Substanzen wahrgenommen. Die Reaction trat erst bei 175° ein, weshalb auch das Erhitzen bei einer Temperatur zwischen 175°—180° während 10 Stunden fortgesetzt wurde. Beim Abkühlen der Röhre krystallisirte die obere fette Schicht zu einer strahligen, ziemlich leicht schmelzenden Masse, und auf dem Boden der wässrigen Flüssigkeit schwamm ein Stückchen von zusammengeschmolzenem Schwefel, dessen Gewicht ca. 2 Grm. betrug. Beim Oeffnen der Röhre wurde kein Druck bemerkt und der Geruch nach Anhydrid der schwefligen Säure war sehr schwach; in der wässrigen Flüssigkeit wurde ein bedeutender Gehalt an Schwefelsäure nachgewiesen. Der Röhreninhalt wurde in eine Porzellanschale gebracht und zur Entfernung der noch vorhandenen schwefligen Säure gekocht. Nach dem Erkalten wurde die obere krystallinische Schicht von dem flüssigen Theile getrennt und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, welche Operation in folgender Weise ausgeführt wurde. Das bei der Reaction in einer Quantität von 50 Grm. erhaltene krystallinische Produkt wurde geschmolzen, mit einem gleichen Volumen von 90 proc. Alkohol übergossen und an einem kühlen Orte zum Krystallisiren hingestellt. Der auskrystallisirte Theil wurde von der Lösung abfiltrirt, gut zwischen Fliesspapier abgepresst und über Wasser umgeschmolzen. Die alkoholische Lösung wurde, nachdem sie mit Wasser verdünnt und gekocht war, an einen kühlen Ort gestellt, damit die fette Schicht erstarrte. Diese letztere wurde zwischen Papier abgepresst, wiederum aus Alkohol umkrystallisirt, und die jetzt erhaltene Krystallisation nach dem Umschmelzen über Wasser zu der oben erwähnten ersten Krystallisation hinzugefügt. Auf solche Weise wurden ca. 25 Grm. eines krystallinischen Produktes erhalten, das nach dem Schmelzen in einem Becherglase bei 41° erstarrte. Dieses Produkt wurde noch ein Mal aus Alkohol umkrystallisirt und vollständig gereinigt durch Umkrystallisiren aus Aether. Obgleich das erhaltene Produkt in Aether sehr leicht löslich ist, so kann man dennoch mit

dessen Hülfe gut ausgebildete Krystalle erhalten, wenn man die Auflösung des Produktes in einen Kolben abgiesst und den Aether langsam bei Zimmertemperatur verdunsten lässt. Die hierbei sich abscheidenden Krystalle stellen farblose, dünnblättrige Aggregate dar, welche aus grossen, tafelförmigen Krystallen, stellenweise von rhombischer Gestalt, bestehen. Solche Krystalle schmelzen im Capillarröhrchen bei 51°—52° und erstarren bei 41°; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzenen Krystalle erstarren sie bei 44°—45°. Bei der Analyse dieser Krystalle wurde folgendes Resultat erhalten.

1. 0,1215 Grm. der Substanz gaben 0,3405 Grm. CO_2 und 0,1356 Grm. H_2O.

2. 0,1290 Grm. der Substanz gaben 0,3615 Grm. CO_2 und 0,1435 Grm. H_2O.

3. 0,1210 Grm. der Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2 und 0,1320 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{34}O_2$;
C	76,43	76,42	76,40	76,59 %
H	12,34	12,36	12,12	12,06 „.

Somit hat das erhaltene Produkt die nämliche Zusammensetzung wie die Oelsäure. Zur Ermittelung der Sättigungscapacität gegenüber Basen, wurde es mit einer alkoholischen Aetznatronlösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Das Resultat war das folgende.

1. 0,2800 Grm. der Substanz verlangten zur Sättigung 18,5 Ccm. NaOH vom Titer 0,00215 Grm.

2. 0,3270 Grm. der Substanz verlangten zur Sättigung 21,2 Ccm. NaOH vom Titer 0,00220 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$:
NaOH	14,20	14,26	14,19 %
Molekulargewicht	281,69	280,50	282,00.

Der Grad des Ungesättigtseins der Säure wurde durch Titriren mit einer alkoholischen Jodlösung bei Gegenwart von $HgBr_2$ bestimmt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0,2750 Grm. der Säure nahmen 0,2490 Grm. Jod auf, entsprechend 90,54 % J; die Theorie verlangt 90,07 % J falls zu $C_{18}H_{34}O_2$ 2 Atome Jod hinzutreten.

Zur ferneren Charakteristik der erhaltenen krystallinischen Säure wurden folgende Salze derselben bereitet und untersucht.

Das Natronsalz wurde durch Sättigen der erwärmten alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 dargestellt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich das Salz in Gestalt von glänzenden Blättchen mit Silberglanz ab.

0,8875 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1945 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{18}H_{33}O_2$:
Na	7,52	7,56 %.

Das Kalisalz wurde ähnlich dem Natronsalz dargestellt. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung gleichfalls in glänzenden Blättchen, wie das Natronsalz.

0,2695 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0745 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $KC_{18}H_{33}O_2$:
K	12,39	12,19 %.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser Niederschlag beim Fällen der alkolischen Lösung des Natronsalzes mit $AgNO_3$ ab.

1. 0,5805 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1600 Grm. Ag.
2. 0,5270 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1450 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$AgC_{18}H_{33}O_2$:
Ag	27,56	27,51	27,76 %.

Die Oxydation der erhaltenen Säure wurde vermittelst Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung ausgeführt. Zur Reaction wurden 30 Grm. der Säure, 30 Grm. Kaliumpermanganat, 12 Grm. KHO und 3000 Grm. Wasser genommen. Die nach der Oxydation aus ihrem Kaliumsalze abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Die Analyse der gereinigten Säure, die im Capillarröhrchen bei 99°—100° schmolz und bei 86°—85° erstarrte, gab ein der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entsprechendes Resultat.

1. 0,1170 Grm. der Säure gaben 0,2930 Grm. CO_2 u. 0,1215 Grm. H_2O.
2. 0,1490 Grm. der Säure gaben 0,3730 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{36}O_4$:
C	68,29	68,27	68,35 %
H	11,53	11,52	11,39 „.

Somit sehen wir, dass die analytischen Daten, welche sowohl für die bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Oelsäure entstehende Säure als auch für ihre Salze und Oxydationsprodukte gefunden wurden, das äussere Ansehen der

Säure selbst und ihres Natronsalzes und endlich alle Eigenschaften der Dioxystearinsäure in vollkommener Uebereinstimmung mit den in den Arbeiten von H. Meyer[1]) und eines von uns[2]) befindlichen Angaben für Elaïdinsäure stehen. Als einziger Widerspruch erscheint die Schmelztemperatur. Von uns wurde für das erhaltene Produkt der Schmelzpunkt 51°—52° bestimmt, während in allen Handbüchern, auf Grund der Meyer'schen Angaben[3]), für Elaïdinsäure der Schmelzpunkt 44°—45° gegeben wird. Jedoch dieser Widerspruch rührt wahrscheinlich davon her, dass H. Meyer für die Schmelztemperatur der Elaïdinsäure (wie dies früher üblich war) diejenige Temperatur annahm, bei welcher die geschmolzene Säure erstarrt, was auch vollkommen mit unseren oben erwähnten Angaben übereinstimmt. Zur Controle dieser Vermuthung bereiteten wir Elaïdinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oelsäure. Ein Vergleich der hierbei erhaltenen Säure mit unserem Produkte überzeugte uns, dass beide bis auf die kleinsten Details mit einander übereinstimmten.

Somit kann kein Zweifel mehr aufkommen, dass die Oelsäure durch die Einwirkung von Natriumbisulfit bei hoher Temperatur in Elaïdinsäure übergeführt wird.

Zur Ergänzung der angeführten Untersuchung machten wir noch eine Reihe Proben in der Absicht die Frage zu lösen, ob die Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure durch die Einwirkung des Natriumsulfits bewirkt wird oder ob dieselbe ausschliesslich unter Einfluss der bei der hohen Temperatur während des Versuches aus Natriumbisulfit dissociirten schwefligen Säure vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurde bei einem Versuche Oelsäure mit neutralem Natriumsulfit, bei einem anderen nur mit der Lösung von SO_2 erwärmt.

Im ersten Fall erhitzten wir die Oelsäure einige Mal mit einer concentrirten Lösung von Na_2SO_3. Die Erhitzungstemperatur war verschieden und wurde sogar bis 200° und etwas darüber gehalten, doch wurde in keinem Falle das Entstehen einer merklichen Menge Elaïdinsäure beobachtet. Was

---

[1]) Ann. Chem. **35**, 174.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 315 u. 316.
[3]) Ann. Chem. **35**, 182.

die zweite Reihe Versuche anbetrifft, so erhielten wir in diesem Falle ein positives Resultat.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Oelsäure. Zum Versuche wurden 25 Grm. der Oelsäure und ein gleiches Volumen einer in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von SO_2 genommen, und dieses Gemisch während 24 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre krystallisirte die fette Schicht und in der wässrigen Flüssigkeit schwamm ein Stückchen zusammengeschmolzenen Schwefels. Auch in diesem Falle wurde in der Röhre kein Druck wahrgenommen und in der wässrigen Lösung wurde eine bedeutende Menge H_2SO_4 gefunden. Von dem über Wasser umgeschmolzenen krystallinischen Produkte wurde dieselbe Menge erhalten, als Oelsäure zur Reaction genommen wurde. Das Reinigen des Produktes der Reaction wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether auf die nämliche Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt. Die aus der alkoholischen Lösung in der Quantität von 7 Grm. erhaltene Säure besass nach weiterem Umkrystallisiren alle oben beschriebenen Eigenschaften der Elaïdinsäure.

Bei einem anderen Versuche nahmen wir auf 25 Grm. Oelsäure 1,5 Volume (statt gleichem Volum) in der Kälte gesättigter wässriger Lösung von SO_2. Die Temperatur und Dauer des Erhitzens waren die gleichen wie im ersten Versuche. In diesem Falle erhielten wir aus der alkoholischen Lösung schon ca. 12 Grm. Elaïdinsäure.

Somit hängt die Ausbeute der Elaïdinsäure von der Quantität der zur Reaction genommenen Auflösung von SO_2 ab.

Reaction der Erucasäure mit schwefliger Säure. Unter denselben Bedingungen, wie bei der Oelsäure, giebt die Erucasäure mit Natriumbisulfit und mit schwefliger Säure die Brassidinsäure. Näher untersuchten wir nur das Verhalten der Erucasäure gegen schweflige Säure, weshalb wir uns auf Beschreibung dieser Versuche beschränken wollen.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurden im Verlaufe von 24 Stunden 20 Grm. Erucasäure mit dem gleichen Volumen einer in der Kälte gesättigten Lösung von SO_2 auf 200° erhitzt. Die die Reaction begleitenden Erscheinungen waren die nämlichen wie bei der Oelsäure: in der Röhre wurde kein Druck wahrgenommen, in der wässrigen Flüssigkeit befand sich

ein Klumpen Schwefel, ausserdem wurde in derselben H_2SO_4 constatirt, endlich war der Schmelzpunkt der fetten Säure bedeutend höher als zuvor. Nach einer Krystallisation aus Alkohol wurden 8 Grm. der fetten Säure erhalten, die beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure bei 50°—49° erstarrte. Die weitere Reinigung der Säure wurde durch das Natronsalz, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde, bewerkstelligt. Die aus dem Natronsalze abgeschiedene Säure krystallirt in glänzenden, schuppigen Aggregaten, schmilzt im Haarröhrchen bei 65°—66° und erstarrt bei 57° bis 56°; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure erstarrte sie bei 60°—59°.

Beim Titriren der Säure mit einer alkoholischen Auflung von NaOH wurde folgendes Resultat erhalten.

0,7210 Grm. der Säure verlangten zur Neutralisation 38 Ccm. NaOH von Titer 0,00226 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2$:
NaOH	11,91	11,83 %
Molekulargewicht	335,90	338,00.

Die Bestimmung des Sättigungsgrades vermittelst einer alkoholischen Auflösung von Jod und $HgBr_2$ gab folgendes Resultat.

0,2490 Grm. der Säure nahmen 0,1876 Grm. Jod auf, was 75,34 % J entspricht; der Theorie nach müssen es 75,15 % J sein, falls zu der Säure $C_{22}H_{42}O_2$ 2 At. Jod hinzutreten.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Säure wurde durch die Analyse einiger Salze festgestellt.

Das Natronsalz, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 bereitet, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

1. 0,6985 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1370 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,6235 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1240 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$NaC_{22}H_{41}O_2$:
Na	6,35	6,44	6,39 %.

Das Barytsalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit $BaCl_2$ dargestellt.

0,3375 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0955 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{41}O_2)_2$:
Ba	16,68	16,89 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit $AgNO_3$ bereitet.

0,5865 Grm. des im Exsiccator getrockn. Salzes gaben 0,1415 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{41}O_2$:
Ag	24,12	24,27 %

Haussknecht[1]) giebt für den Schmelzpunkt der Brassidinsäure 60° und für den Erstarrungspunkt 54° an, nach Fitz[2]) aber schmilzt sie bei 54° und von uns endlich wurde der Schmelzpunkt 65°—67° und der Erstarrungspunkt 57°—56° gefunden. Dieser Umstand bewog uns, Brassidinsäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure zu bereiten und diese Brassidinsäure mit unserem Präparate zu vergleichen. Die nach letzterer Methode bereitete Brassidinsäure erwies sich vollkommen identisch mit der von uns erhaltenen Säure. Zur weiteren Identificirung unserer Säure mit Brassidinsäure wurde die erstere mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Auflösung oxydirt.

Zur Oxydation wurden 18 Grm. der Säure, 9 Grm. KHO, 18 Grm. Kaliumpermanganat und 6000 Grm. Wasser genommen. Die hierbei erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 99°—100° und erstarrte bei 86°. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat.

1. 0,1425 Grm. der Säure gaben 0,3705 Grm. CO_2 und 0,1550 Grm. H_2O.
2. 0,1400 Grm. der Säure gaben 0,3635 Grm. CO_2 und 0,1495 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{22}H_{44}O_4$:
C	70,90	70,81	70,97 %
H	12,08	11,86	11,83 „ .

Diese Dioxybehensäure war vollkommen identisch mit der Säure, die M. Joukowsky bei der Oxydation der Brassidinsäure erhielt.[3])

Die von uns beschriebene Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure bewog uns, noch einen ähnlichen Versuch mit Mandelöl zu unternehmen. Bei dem Erwärmen dieses Oels mit Lösung des Natriumbisulfits oder mit Lösung von SO_2 geschah gleichfalls eine Umwandlung von Oelsäure in Elaïdinsäure, und ausserdem erlitt das Oel eine Verseifung unter Bildung von fetten Säuren und Glycerin.

---

[1]) Ann. Chem. **143**, 55. [2]) Ber. **4**, 444. [3]) Dies. Journ. [2] **50**, 69.

67. Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erucasäure und der mit ihnen isomeren Säuren;

von

Alex. Saytzeff.

Früher publicirte Untersuchungen von M., C. und Alex. Saytzeff[1]), als auch die in einer der vorherigen Abhandlungen beschriebenen Resultate der Untersuchungen von P. Alexandroff und N. Saytzeff haben gezeigt, dass ausser den längst bekannten isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_2$: der Oel- und Elaïdinsäuren und den isomeren Säuren $C_{22}H_{42}O_2$: Eruca- und Brassidinsäure, für dieselben noch dritte Isomere existiren, die von uns Isoöl- und Isoerucasäure genannt wurden. Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, zeigen diese Isomeren ziemlich bedeutende Unterschiede im Schmelzpunkte:

	Schmelzp.		Schmelzp.
Oelsäure . . .	14°	Erucasäure . .	35,5°
Isoölsäure. . .	45°	Isoerucasäure .	55°
Elaïdinsäure. .	51,5°	Brassidinsäure .	65°

Was die chemischen Eigenschaften der in Rede stehenden isomeren Säuren anbetrifft, so sehen wir, dass dieselben entweder alle gleichfalls isomere Produkte geben, oder sie verhalten sich alle oder einige von ihnen bei den Umwandlungen ganz gleich. So z. B. haben die von mir allein[2]) und gemeinschaftlich mit M. und C. Saytzeff[3]) angestellten Untersuchungen, sowie die Arbeiten von L. Urwanzoff[4]), P. Alexandroff mit N. Saytzeff[5]) und M. Joukowsky[6]) gezeigt, dass alle isomere Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung isomere Dioxystearin- oder Dioxybehensäuren geben, welche der Schmelztemperatur nach noch stärker von einander abweichen, als die ursprünglichen Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 388 u. **37**, 269. [2]) Das. **33**, 302 u. 315.
[3]) Das. **37**, 282. [4]) Das. **39**, 334.
[5]) S. frühere Abhandlung.
[6]) S. vorhergehende Abhandlung S. 68.

Dioxystearinsäure:	Schmelzp.	Dioxybehensäure:	Schmelzp.
aus Oelsäure . .	136,5°	aus Erucasäure . . .	133°
„ Isoölsäure. .	79,0°	„ Isoerucasäure . .	88°
„ Elaïdinsäure	99,5°	„ Brassidinsäure .	99,5°

Die Bromverbindungen der isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ sind gleichfalls untereinander nicht identisch, doch ist ihre Isomerie nicht scharf in ihren physikalischen Eigenschaften ausgedrückt. Diese Isomerie kommt aber bei der Umwandlung der Bromverbindungen durch Silberoxyd in die obigen sehr charakteristischen Dioxysäuren sehr deutlich zum Vorschein.

Zu den Umwandlungen der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$, bei denen alle Isomere identische Produkte gegeben, gehört ihr Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen geschmolzenes Aetzkali. Bei der Reduction geben alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ nur Stearinsäure und die Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ nur Behensäure, beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali liefern alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ Essig- und Palmitinsäure und die Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ Essig- und Arachinsäure, ausser Isoerucasäure, welche in dieser Richtung bis jetzt noch nicht untersucht worden ist.

Von den ferneren Umwandlungen der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ ist in theoretischer Hinsicht noch interessant das Verhalten ihrer Jodwasserstoffverbindungen gegen alkoholisches Aetzkali. Bei dieser Reaction verhalten sich, wie meine in Gemeinschaft mit M. und C. Saytzeff[1]) ausgeführten Untersuchungen und die in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Beobachtungen von J. Lebedeff, P. Alexandroff und N. Saytzeff gezeigt haben, die Oel- und Elaïdinsäure, sowie die Eruca- und Brassidinsäure ganz einerlei und in gewisser Hinsicht nicht analog der Isoöl- und Isoerucasäure. Die Jodwasserstoffverbindungen der ersteren vier Säuren verlieren die Elemente des HJ in zwei Richtungen: bei einer Hauptrichtung gaben sie Isoöl- oder Isoerucasäure, bei der anderen Oel- und Erucasäure; hingegen verlieren die Jodwasserstoffverbindungen der Isoöl- und Isoerucasäure den Jodwasserstoff nur in einer Richtung, indem sie die ursprünglichen Säuren, d. h. Isoöl- oder Isoerucasäure geben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 385 u. 37, 278.

Dieses Verhalten der Jodwasserstoffverbindungen, welches bei der Oel- und Isoölsäure zum ersten Mal von uns beobachtet wurde, führte uns zu der Vermuthung, dass letztere eine solche Constitution besitzen, bei der die Jodwasserstoffverbindung der Oelsäure die Elemente des HJ in zwei Richtungen und die Jodwasserstoffverbindung der Isoölsäure nur in einer Richtung verlieren kann. Diese Vermuthung wurde von uns durch folgende Constitutionsformeln der genannten Säuren ausgedrückt:

$CH_3-(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2 . COOH$
Oelsäure.

$CH_3-(CH_2)_{13}-CH_2-CH=CH . COOH$
Isoölsäure.

$CH_3-(CH_2)_{13}-CH_2-CHJ-CH_2 . COOH$
Jodwasserstoffverbindung der Oelsäure.

$CH_3-(CH_2)_{13}-CH_2-CH_2-CHJ . COOH$
Jodwasserstoffverbindung der Isoölsäure.

Dementsprechend muss die Constitution der Eruca- und Isoerucasäure und ihrer entsprechenden Jodwasserstoffverbindungen auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$CH_3-(CH_2)_{17}-CH=CH-CH_2 . COOH$
Erucasäure.

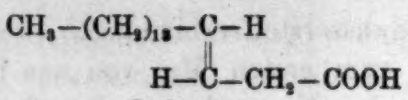
$CH_3-(CH_2)_{17}-CH_2-CH=CH . COOH$
Isoerucasäure.

$CH_3-(CH_2)_{17}-CH_2-CHJ-CH_2 . COOH$
Jodwasserstoffverbindung der Erucasäure.

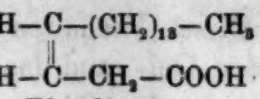
$CH_3-(CH_2)_{17}CH_2-CH_2-CHJ . COOH$
Jodwasserstoffverbindung der Isoerucasäure.

Berücksichtigt man nun, dass die Jodwasserstoffverbindungen der Oel- und Elaïdinsäure und solche der Eruca- und Brassidinsäure durch Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente dieselben Produkte geben, so muss man mit J. Wislicenus[1]) annehmen, dass der Grund der Isomerie der genannten Säuren in geometrischen Beziehungen liegt. Dieser Ansicht gemäss sollen ihre stereoisomeren Formeln die folgenden sein.

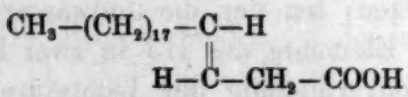
[1]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc., S. 47.



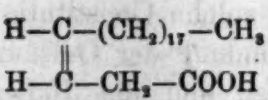
Oelsäure.



Elaïdinsäure.

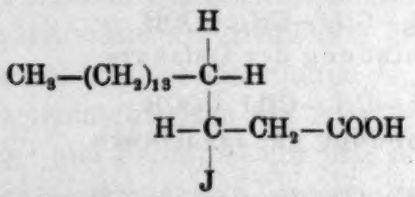


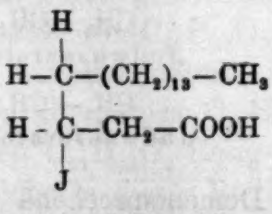
Erucasäure.



Brassidinsäure.

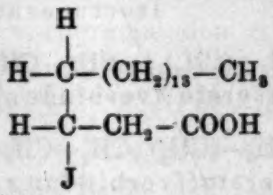
Bei einer solchen Configuration, z. B. der Moleküle der Oel- und Elaïdinsäure, findet der oben erwähnte Umwandlungsprocess ihrer Jodwasserstoffverbindungen eine Erklärung in folgenden Erwägungen. Wenn die Oel- und die Elaïdinsäure sich mit HJ verbinden, so entstehen Jodstearinsäuren von folgender Configuration ihrer Moleküle:



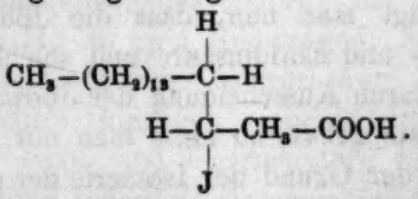


Darauf aber erleidet die Jodstearinsäure der zweiten Configuration während der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umlagerung in der räumlichen Anordnung der Radicale in eine stabilere Form, wobei eine mit der aus Oelsäure entstehenden identische Jodstearinsäure resultirt.

Die Säure

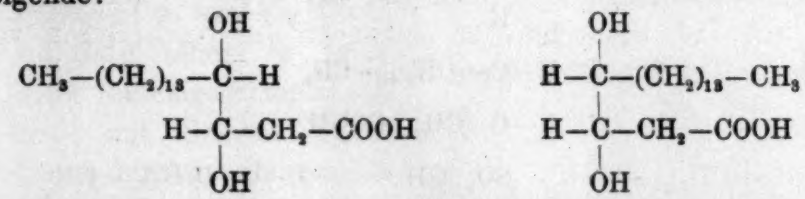


erleidet eine Umlagerung und giebt:

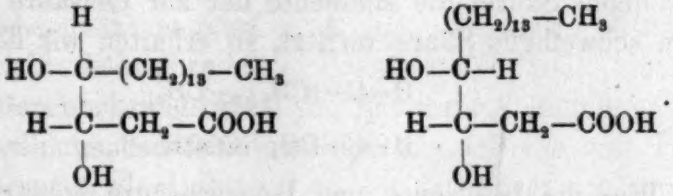


Infolge einer solchen Umlagerung wird es begreiflich, weshalb die Oel- und Elaidinsäure und desgleichen die Eruca- und Brassidinsäure durch Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente gleiche Produkte geben.

Mit der eben ausgesprochenen Ansicht über die Ursache der Isomerie der Oel- und Elaïdinsäure einerseits und der Eruca- und Brassidinsäure andererseits stehen in vollkommener Harmonie auch andere über die Umwandlungen dieser Säuren bekannte Thatsachen, so z. B. ihr Verhalten gegen reducirende Mittel und gegen geschmolzenes Aetzkali. Mit dieser Ansicht steht gleichfalls in keinem Widerspruch die Eigenschaft der Oel- und Elaïdinsäure, sowie Eruca- und Brassidinsäure, isomere Dioxystearinsäuren oder Dioxybehensäuren zu bilden. Die Configurationen des Moleküls der Dioxystearinsäuren sind folgende:



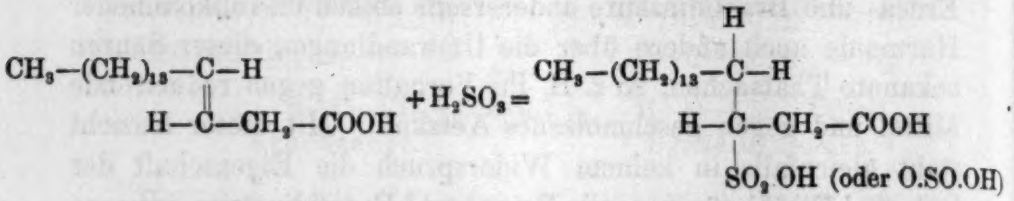
oder nach der Umdrehung, infolge der richtenden Wirkung der zu einander die grösste Affinität besitzenden Radicale, erhalten wir folgende Configuration:



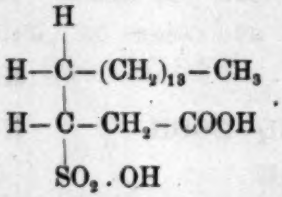
Bei diesen Configurationen der Dioxystearinsäuren, sei es dass sie die ursprüngliche Gestalt bewahren oder die angegebene Umdrehung erleiden, erscheint von Interesse der Umstand, dass in allen angeführten Formen das alkoholische Hydroxyl und das Hydroxyl der Carboxylgruppe sich nicht in correspondirenden Lagen befinden, woraus auch die Thatsache erklärlich wird, dass die Dioxystearinsäuren, sowie die Dioxybehensäuren keine ihnen entsprechenden Lactone geben, ungeachtet der γ-Lage der genannten Gruppen.

Vom Standpunkt der Stereochemie ist auch ganz begreiflich die Umwandlung der Oel- und Erucasäure in die stereoisomere Elaïdin- und Brassidinsäure unter dem Einflusse der schwefligen Säure, wenn wir bei dieser Umwandlung die Bildung von Sulfosäuren (oder z. B. Oxystearinschwefligsäure) als

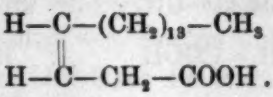
Zwischenprodukte zulassen, wie dies aus folgendem Beispiel der Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure zu ersehen ist:



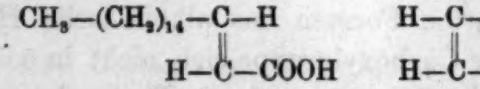
Die entstandene Sulfosäure erleidet aber durch Umdrehung eine Umlagerung in der räumlichen Anordnung der Radicale in eine stabilere Form mit folgender Configuration:



Wenn nun diese Sulfosäure unter dem Einflusse von Wasser bei hoher Temperatur (und möglicher Weise unter der reducirenden Wirkung der im Ueberschusse genommenen schwefligen Säure) die Elemente der zur Oelsäure hinzugetretenen schwefligen Säure verliert, so erhalten wir Elaïdinsäure:



Was die Isoölsäure und Isoerucasäure anbetrifft, so sind auch für diese Säuren geometrisch-isomere Verbindungen denkbar; z. B. für die Isoölsäure mit folgender räumlichen Anordnung der Radicale:



Versuche, mit Isoöl- und Isoerucasäure durch Einwirkung von schwefliger Säure eine räumliche Umlagerung zu bewerkstelligen, gaben kein positives Resultat.

Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren;

von

C. Schall.

In diesem Journal ([2] 45, 134)[1]) ist von mir eine Dampfdichtebestimmungsmethode beschrieben worden. An dem hierfür benutzten Apparat habe ich jetzt das Sodazersetzungsgefäss *K* (a. a. O. S. 136) fest anschmelzen lassen; es wird die Säure vermittelst einer in jenes Gefäss hineingeschmolzenen Röhre mit kleinem Hahntrichter durch ganz langsames Oeffnen des Hahnes (am besten nicht unter 300—400 Mm. Druck) zur Soda gelassen (s. Fig. 1). — Durch die überstehende Säure zeigt sich der Trichterhahn parallel zu seiner Durchbohrung vollkommen gedichtet. Senkrecht zu letzterer genügt das Ueberdecken der Rillen zwischen den Hahnschliffstücken durch Fett oder Vaseline.

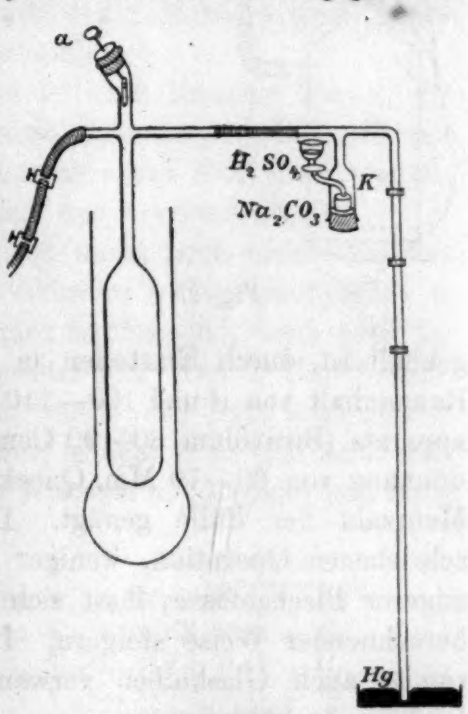


Fig. 1.

Die kleine Fallvorrichtung arbeitet durch Drehung des zu einer Schlinge *a* gebogenen Drahtes (am besten 1 Mm. stark aus Neusilber). Dabei wendet sich auch die Biegung desselben mit dem daran hängenden Substanzröhrchen, so dass dieses sicher abgleitet.

Sind Luft- oder Wasserluftpumpe zur Evacuirung nicht anwendbar, so dient folgendes Verfahren. Der benutzte Apparat besteht aus einer Blechflasche *A* (wie sie bei Versendung von chemischen Präparaten häufiger in die Laboratorien kommt

[1]) In der Formel der Anmerkung, S. 139 daselbst, möge man statt $M \times g$ vielmehr $M \times p$ lesen.

welche mit einem Bunsenventil *B* (aus Luftpumpenschlauch, an dem äusseren Rand etwas eingefettet) und dem Dampfdichtebestimmungsapparat verbunden ist (s. Fig. 2). Man treibt durch kochendes Wasser in *A* (etwa 200 Cm.) in 3—4 Minuten die Luft durch bei *c* ausströmenden Dampf aus und schliesst dann *A*, indem im Augenblick des Wegsetzens der Flamme der Quetschhahn von *a* nach *c* zu schieben ist. Nach Aufhören des Kochens in *A* beginnt das Quecksilber im Barometerrohr des Dichtebestimmungsapparates rasch zu steigen. Dies wird durch Auflegen eines Tuches auf *A* beschleunigt und wenn der Inhalt von *A* genügend abgekühlt ist, durch Einstellen in kaltes Wasser. Bei $2^1/_2$ Lit. Rauminhalt von *A* und 100—110 Ccm. des Dichtebestimmungsapparats (Birnvolum 80—90 Ccm.) ist in kurzer Zeit eine Verdünnung von 60—70 Mm. Quecksilber erreicht, welche für die Mehrzahl der Fälle genügt. Durch Wiederholung der beschriebenen Operation, weniger gut durch Anwendung geräumigerer Blechgefässe, lässt sich die Verdünnung in leicht zu berechnender Weise steigern. Im Nothfall können an Stelle von *A* auch Glaskolben verwandt werden, alsdann ist sehr langsam zu kühlen.

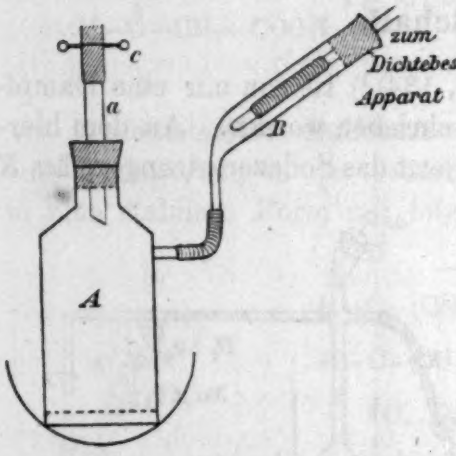


Fig. 2.

Das zum Stehen eingerichtete Sodazersetzungsgefäss tarire ich mit dem Substanzröhrchen zusammen auf der Waage. Die Soda wird bis zu genähertem Gleichgewicht in das betreffende Gefäss geschüttet und dann mit dem Milligrammreiter ausgeglichen. So hat man nur drei Wägungen auszuführen, die auch nicht viel mehr Zeit als die üblichen zwei beanspruchen.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Ueber o-Oxydiphenylamin;

von

Dr. A. Deninger.

Zur Gewinnung dieser noch nicht beschriebenen Verbindung erhitzt man 50 Grm. Anilin und 59 Grm. Brenzkatechin mit 25 Grm. Chlorcalcium und wenig Kohlensäure im Autoclaven auf 180° 24 Stunden lang; man erhält so o-Oxydiphenylamin $C_6H_4{}^{OH\ (1)}_{NHC_6H_5\ (2)}$ in guter Ausbeute. Ob der durch die Kohlensäure erzeugte Druck nothwendig ist, muss noch dahingestellt bleiben, ist aber wahrscheinlich.[1])

Der Inhalt des Autoclaven ist eine theerige Masse, die man mit heissem Wasser aus dem Autoclaven bringt und mit Salzsäure digerirt, solange sich noch etwas löst; die Lösungen werden mit Thierkohle behandelt und kochend filtrirt.

Die erste Lösung krystallisirt meist noch nicht, aus den späteren erhält man aber das salzsaure o-Oxydiphenylamin in farnkrautartigen Blättern, die ganz farblos sind, wenn man der Lösung etwas Zinnchlorür zugesetzt hat. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurde das Salz analysenrein erhalten. Löst man es in Wasser, so spaltet es sich mehr oder weniger, je nach der Menge des Wassers, in Salzsäure und Base.

Die Analyse ergab:

					Gefunden
I.	65,73 % C	berechnet	für	$C_{12}H_{12}NOCl$	65,01 % C,
II.	65,95 „ C	„	„	$C_{12}H_{12}NOCl$	65,01 „ C,
	5,69 „ H	„	„	$C_{12}H_{12}NOCl$	5,41 „ H,
	5,06 „ H	„	„	$C_{12}H_{12}NOCl$	5,41 „ H,
	6,58 „ N	„	„	$C_{12}H_{12}NOCl$	6,32 „ N.

Durch Silbernitrat wird die Lösung des salzsauren Salzes und der freien Base zu einer schwarzen Masse oxydirt, wobei Ausscheidung von Silber eintritt. Die Chlorbestimmung konnte deshalb erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch Kalk vorgenommen werden. Merkwürdiger Weise ergaben die 3 vorgenommenen Bestimmungen zu wenig Chlor, nämlich 14,15%, 14,38% und 14,25% statt der berechneten 16%.

[1]) Aus anderen Versuchen ergiebt sich die Wirksamkeit der Kohlensäure; lässt man z. B. im Autoclaven bei 180° Anilin, Aethylalkohol und Chlorcalcium ohne CO_2 auf einander wirken, so erfolgt keine Reaction, während mit CO_2 fast alles Anilin in Methyl- und Dimethylanilin (etwa im Verhältniss 2:1) umgewandelt wird.

Das salzsaure Salz verliert übrigens schon unter 100° im Wasserstoffstrome Salzsäure.

Aus dem Salze gewinnt man leicht das o-Oxydiphenylamin rein, welches in Wasser weniger löslich ist, als das Salz. In heissen Lösungen oxydirt es sich schnell an der Luft. Man kocht deshalb unter Einleiten von Kohlensäure. Auch beim Filtriren der heissen Lösung ist Abschluss der Luft geboten. Die trockne freie Base ist bei Zimmertemperatur ganz beständig, krystallisirt aus Wasser in farblosen, sehr langen Prismen, welche bei 68° schmelzen, dabei sich aber dunkel färben. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und kochendem Wasser. Fehling'sche Lösung reducirt sie erst beim Kochen. Die wässrigen Lösungen, auch die der Salze, geben mit Eisenchlorid eine tief blauschwarze Färbung, die bei der freien Base sofort, bei den Salzen langsam in Dunkelroth übergeht. Die Base löst sich leicht in Alkalien. Starke Salpetersäure zerstört sie unter heftiger Gasentwicklung; verdünnte wirkt langsamer. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Mit Acetanhydrid gab sie eine hellgelbe, teigartige Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, deren wässrige Lösung fluorescirte.

Die Analysen des o-Oxydiphenylamins ergaben:

	Gefunden:		Berechnet:
C	77,51	77,40	77,83 %
H	5,53	5,67	5,94 „
N	7,29	—	7,57 „.

Zur Bestätigung der angenommenen Constitution wurde die Base nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt. Das aus Alkohol umkrystallisirte, schwach gefärbte Produkt ergab Werthe für Stickstoff[1]), die auf ein Dibenzoyl-Derivat: $C_6H_4{}^{OCOC_6H_5}_{N(C_6H_5)CO\,.\,C_6H_5}$ stimmten, nämlich 3,77 % und 3,42 % N; berechnet sind 3,56 %.

Dresden, organ.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule.

[1]) Da bei einigen Analysen gerade dieser Verbindungen trotz vorgelegter Kupferspirale die Bildung von Stickoxyd beobachtet wurde, so fand ich zweckmässig, die vordere Schicht CuO mit reinem Zucker zu mischen; das durch Glühen reichlich entstandene feine Kupfer verhinderte vollständig das nachtheilige Auftreten von Stickoxyden.

Ueber synthetische Versuche mittelst Natrium und Nitrilen;

von

R. Walther.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 3 Mol Nitril in ätherischer oder Benzol-Lösung entstehen bekanntlich Dinitrile unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoff und Cyannatrium.[1])

Bis jetzt ist diese Reaction auf die Vereinigung von Nitrilen unter sich beschränkt geblieben. Mir schien es als erstrebenswerthe Erweiterung, auch andere Körper, deren Constitution eine gewisse Reactionsfähigkeit im gewünschten Sinne erwarten liess, als Ersatz des dritten Moleküls Nitril zu verwerthen. Die Versuche, die bis jetzt hierüber angestellt worden sind, lassen die Möglichkeit einer Durchführung der gestellten Aufgabe erhoffen.

Mit Ameisensäureester und Benzonitril sollte die Reaction in Rücksicht auf die Entstehung der Dinitrile z. B. folgendermassen verlaufen:

I. $$\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5CN\\C_6H_5CN\end{matrix} + HCOOC_2H_5 = C_6H_6 + NaCN + \begin{matrix}C_6H_5CN\,.\,Na\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

II. $$\begin{matrix}C_6H_5C\,.\,NNa\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5CNH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaOH.$$

Ansätze mit Benzonitril, Essigäther etc. und Na in den richtigen Mengenverhältnissen ergaben vorläufig nur ölige Produkte, doch ist zu erwarten, dass bei geeigneterer Verarbeitung fassbare Körper erzielt werden.

Auffallend glatte Resultate lieferte ein Ansatz von 2 Mol. Benzonitril, 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Natrium. Das resultirende Produkt — bei Einhaltung von gewissen Bedingungen in fast 80procent. Ausbeute — erwies sich nach Analyse und Verhalten als identisch mit dem Benzenylphenylamidin

$$\begin{matrix}C_6H_5CNH\\|\\NH\,.\,C_6H_5,\end{matrix}$$

das von Bernthsen aus salzsaurem Anilin und Benzonitril gewonnen wurde. Die Theorie liess auch diesen Körper voraussehen.

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 38, 336.

Der Körper ist eine ziemlich kräftige Base, krystallisirt aus wenig Alkohol in undeutlichen Nädelchen, schmilzt bei 114°, zerlegt sich mit conc. HCl in der Hitze in NH_3, C_6H_5COOH und $C_6H_5NH_2$; er giebt ferner ein gut krystallisirendes Diacetylderivat, welcher Umstand wichtig erscheint in Hinsicht auf die von Bernthsen offen gelassene Frage nach der Constitution der substituirten Amidine.

Die Bearbeitung des Körpers und der daran sich anschliessenden weiteren Versuche ist von Hrn. Lottermoser im hiesigen organischen Laboratorium mit gutem Erfolg aufgenommen worden.

1 Mol. Phenylhydrazin, 2 Mol. Benzonitril und 2 Mol. Natrium reagiren in Benzollösung unter beträchtlicher Entwicklung von Ammoniak sehr lebhaft auf einander. Der resultirende Körper, welcher nur sehr geringe Basicität besitzt, krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen Prismen vom Schmelzp. 102°.

Die Analyse führte auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2$. Man wird nicht fehl gehen, wenn man ihm die Constitution $C_6H_5C\begin{matrix}=N\\-N.C_6H_5\end{matrix}$ zuschreibt. Die Bildung des Körpers wäre aus den vielleicht primär entstandenen Verbindungen:

$$\begin{matrix}C_6H_5CNH\\|\\C_6H_5N.NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C_6H_5CNH\\|\\NH.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

wohl möglich. Doch bedarf die Wirkungsweise des Natriums bei der letzten Reaction noch der Aufklärung.

Mit dem Studium dieses Körpers und der zugehörigen analogen Fälle ist Hr. Engelhardt im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Es ist vorläufig noch nicht möglich, die Grösse des Gebietes, welches die im Vorstehenden angedeutete synthetische Reaction umfasst, zu überblicken. Durch Variation der angewandten Cyanide als auch der anderen an der Reaction betheiligten Körper ist die verschiedentlich in Angriff genommene Verwerthung dieser synthetischen Methode ziemlich ausgiebig.

Dresden, Mitte Juni 1894, organ.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule.

Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums;

von

G. Herfeldt.

Die bequemste Darstellungsweise des von Péligot entdeckten Kaliumchlorochromats ist die durch Lösen von 3 Thln. Kaliumbichromat in 4 Thln. conc. Salzsäure unter gelindem Erwärmen. Das im Exsiccator getrocknete Salz wurde einer Chlorbestimmung unterworfen.

Berechnet 20,29 %; gefunden 20,31 %.

Nach Heinze giebt das Salz bei 100° seinen ganzen Chlorgehalt ab, welches Verhalten von mir benutzt werden sollte, um mit dem Salz chlorirende Wirkungen auf organische Körper auszuüben, was jedoch in keinem Falle erreicht wurde, da dasselbe nur oxydirend wirkte (Alkohol wird zu Aldehyd, Anthracen zu Anthrachinon). Nach meinen Versuchen giebt das Salz seinen Chlorgehalt bei 100° noch nicht ab; die Chlorentwicklung beginnt vielmehr erst bei 250°.

In ein mit Glasstopfen versehenes gewogenes U-Rohr wurde eine bestimmte Menge Kaliumchlorochromat gebracht, dann mit CO_2 gefüllt gewogen, hierauf das U-Rohr in einem Sandbad unter Durchleiten trockner CO_2 langsam erhitzt. Die abziehenden Gase wurden in eine normale Jodkaliumlösung geleitet. Bei 250° begann schwache Chlorentwicklung, die bei 280° wesentlich stärker wurde und erst bei 500°—600° aufhörte. Der ganze Process dauerte 7 Stunden. Nachdem das U-Rohr im CO_2-Strome erkaltet war, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 12,09%. Durch Titriren der Jodkaliumlösung ergaben sich 11,81% Chlor. Der Rückstand, eine schwarze Masse, wurde in Wasser eingetragen, in dem sich ein Theil mit gelber Farbe löste, während ein schwarzes, unlösliches Pulver zurückblieb. In der wässrigen Lösung wurden 8,66% Chlor gefunden.

Gewichtsabnahme	12,09 %	Cl titrirt	11,81 %
Chlor im Rest .	8,66 „		8,66 „
	20,75 %		20,47 %.

Berechnete Cl-Menge 20,29 %.

Das zurückgebliebene schwarze Pulver ist in Salzsäure vollständig unlöslich. — Der Process der Zersetzung von Kaliumchlorochromat ist nach Obigem höchst complicirt.

Auf fast alle organische Substanzen wirkt das Kaliumchlorochromat ein; auf Flüssigkeiten meist schon in der Kälte, auf feste Körper erst beim Erwärmen, öfters unter Feuererscheinung. Als Nebenprodukt bildet sich bei den Einwirkungen Chlorkalium, von welchem die Produkte nicht völlig zu befreien waren.

Bemerkenswerth war die Einwirkung des Salzes auf Benzoylchlorid, Chinolin und Pyridin. In Benzoylchlorid ist das Kaliumchlorochromat mit rothgelber Farbe löslich, nach längerem Kochen am Rückflusskühler ging die Farbe in Grün über. Nach dem Erkalten wurde der grüne Körper in Benzol aufgenommen, aus welchem er mit Ligroïn wieder abgeschieden werden konnte. Durch starkes Erhitzen desselben mit Salzsäure wurde reichlich Benzoësäure gebildet. Trotz zahlreicher Analysen konnte seine Zusammensetzung nicht befriedigend ermittelt werden. — Das Gleiche war der Fall mit den krystallinischen Verbindungen, die das Salz mit Pyridin, sowie mit Chinolin bildet.

Einige Versuche, das Anhydrid der Chlorchromsäure zu gewinnen, seien noch erwähnt:

Concentrirte Schwefelsäure, mit Kaliumchlorochromat erwärmt, lieferte Chromoxychlorid. Durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Chromtrioxyd hoffte ich dann das gesuchte Anhydrid zu erhalten nach der Gleichung:

$$CrO_3 + CrO_2Cl_2 = Cr_2O_5Cl_2.$$

Zu diesem Zwecke schloss ich die abgewogenen Mengen in ein Glasrohr ein und erhitzte auf 180°.

Die vorher schwarze Masse war in einen hellrothen, festen Körper übergegangen. Weder durch Verjagen des überschüssigen Chromoxychlorids, noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben konnte ich den Körper so rein erhalten, dass die Analysen übereinstimmten.

Einige damit angestellte Versuche lehrten die ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit desselben. Mit Alkohol, Chinolin, Pyridin entzündet er sich sofort unter explosionsartigen Erscheinungen, wobei Chromoxyd zurückbleibt. Selbst Ligroïn wird, wenn etwas erwärmt, davon entzündet.

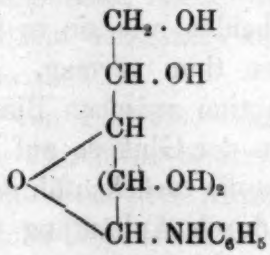
Dresden, organ.-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

Zur Constitution der Anilinverbindung der Glukose;

von

S. Marchlewski.

In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung bringt Sorokin[1]) interessante Versuche über die Anilin- und Toluidinverbindungen der Glukose, bei denen er die Constitution der Tollens'schen Glukoseformel zu Grunde legt. Dem entsprechend schreibt er die diesbezüglichen Formeln wie folgt:



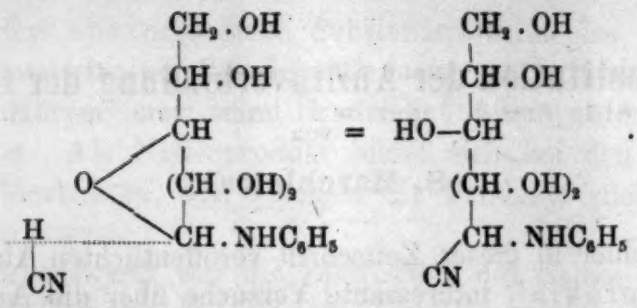
Dieser Ansicht traten neuerdings v. Miller und Plöchl[2]) auf Grund von Versuchen von Strauss entgegen, nach welchen das Anilid und die Toluide der Glukose im Stande sind, Cyanwasserstoff anzulagern, sich also so zu verhalten wie echte Anilverbindungen.

Ich möchte mir erlauben zu bemerken, dass die Cyanwasserstoffsäure, welche nach den schönen Untersuchungen von v. Miller und Plöchl thatsächlich als ein Reagens auf Anile und gewisse Oxime wie auch auf Hydrazone gelten kann, im Falle der Anilinverbindung der Glukose keine Dienste leisten kann, d. h. zwischen den beiden möglichen Formeln nicht zu entscheiden vermag. Die von Strauss gemachten Beobachtungen kann man nämlich recht gut auch mit Hülfe der Sorokin'schen Formel erklären, indem man annimmt, dass die Cyanwasserstoffsäure bei ihrer Anlagerung an das Molekül der Glukose-Anilinverbindung die Bindungen des äthylenoxydartigen Sauerstoffs sprengt, gemäss der folgenden Gleichung:

---

[1]) Bd. 37, 304.

[2]) Ber. 1894, 1284.



Man kommt also mit Hülfe der alten Formel genau zu demselben Resultat wie mit Hülfe der neuen, von v. Miller und Plöchl befürworteten. Die Cyanwasserstoffsäureanlagerung kann in diesem Falle ebenso wenig zwischen den beiden möglichen Formeln entscheiden, wie sie es für die beiden Formeln der freien Glukose zu thun vermag. Andererseits wäre das Ausbleiben einer Reaction zwischen Blausäure und dem Oxim, Hydrazon und Osazon der Glukose auf das Fehlen eines äthylenoxydartigen Sauerstoffs zurückzuführen und nicht nothwendig auf die vermuthete, durch Anhäufnng von Hydroxylen verursachte Asymmetrie des Moleküls.

Auf die Fraglichkeit des v. Miller-Plöchl'schen Beweises schien es mir um so wichtiger hinzuweisen, als ich seiner Zeit gezeigt habe, dass die Glukoside[1]) und Glukosate[2]) unbedingt mit Hülfe der Tollens'schen oder einer ähnlichen Glukoseformel zu formuliren sind, und es demnach möglich ist, dass den meisten Glukosederivaten ein nicht aldehydischer Complex zu Grunde liegt.

Wäre die Sorokin'sche Formulirung der Anilinverbindung richtig, und meine Erklärung der Cyanwasserstoffanlagerung zutreffend, dann könnte man allenfalls erwarten, dass auch Glukoside mit Blausäure Anlagerungsprodukte liefern werden. Ich habe bereits Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen und hoffe, bald über die erhaltenen Resultate berichten zu können.

Manchester, Dr. Schunck's Laboratorium.

---

[1]) Chem. Soc. 1893, S. 1137.
[2]) Ber. 1893, S. 2928.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

IX. Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils;

von

C. Broche.

Während über die Umwandlung von chlorhaltigen Nitrilen in polymere Verbindungen eine Reihe von Arbeiten[1]) vorliegen, sind Nitrile, welche Brom enthalten, bis jetzt nicht in dieser Richtung untersucht worden.

Es musste daher von Interesse sein, die Polymerisationsfähigkeit eines solchen Nitrils zu untersuchen, vor allem festzustellen, wie dieses sich den einzelnen Halogenwasserstoffsäuren gegenüber verhält, welche Eigenschaften dasselbe in polymerer Modification besitzt, und welche Reactionsunterschiede zwischen diesem und dem entsprechenden Chlorkörper bestehen.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. A. Weddige unternahm ich es daher, das bis dahin noch unbekannte Tribromacetonitril darzustellen. — Zur Erlangung des Tribromacetonitrils beschloss ich, von der Tribromessigsäure auszugehen, und auf diesem bisher noch nicht benutzten Wege den gewöhnlichen synthetischen Aufbau zu versuchen.

Das zu den Parallel-Reactionen angewandte polymere Trichloracetonitril wurde nach der Methode von Tscherwen-Iwanoff dargestellt.

Darstellung des Tribromessigsäureäthylester.

Der Tribromessigsäureäthyläther ist von H. Gal[2]) aus Bromacetyl auf umständlichem Wege dargestellt worden. Es wurde nämlich Bromacetyl mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, und das so gebildete dreifach gebromte Bromacetyl mit Alkohol in tribromessigsaures Aethyl und Bromwasserstoff umgewandelt. Der Einfachheit

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 76; **44**, 160; **36**, 78; **46**, 353.
[2]) Ann. Chem. **129**, 56.

wegen wurde versucht, den Tribromessigsäureäthyläther aus Tribromessigsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden 50 Grm. Tribromessigsäure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols gelöst, und in diese Lösung gasförmige, völlig trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die alkoholische Lösung wurde durch Eiskühlung stets auf einer niedrigen Temperatur gehalten, nach der Sättigung erst 12 Stunden lang, durch Watte leicht verschlossen, hingestellt und dann auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Salzsäure und des Alkohols erhitzt. Eine kleine Probe, mit Wasser versetzt, schied keinen festen Körper, sondern ein Oel ab; hiernach war also anscheinend sämmtliche Säure in Ester umgewandelt worden. Die Flüssigkeit wurde daher im Ueberschuss mit conc. Sodalösung versetzt, und der Tribromessigsäureäthyläther aus dieser Mischung durch öfteres Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade wurde das zurückbleibende Oel über ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die auf diese Weise gereinigte Verbindung ist eine gelbliche, ölige, äusserst angenehm riechende Flüssigkeit, welche die Schleimhäute nur ganz schwach reizt. Sie siedet bei 225°. Da der Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des Esters mit dem von H. Gal aus dreifach gebromtem Bromacetyl und Alkohol erhaltenen tribromessigsauren Aethyl völlig übereinstimmten, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, die Identität noch weiter durch eine Analyse festzustellen. Die Ausbeute aus 100 Grm. Säure betrug 108 Grm. Ester.

Darstellung des Tribromacetamids.

Das Tribromacetamid ist bereits von H. Guareschi[1]) aus dem Monamid der Asparaginsäure, dem Asparagin, durch Einwirkung von Brom erhalten worden.

Zur Darstellung grösserer Mengen schien dieser Weg durchaus ungeeignet; es wurde daher versucht, den Tribromessigsäureäthyläther mittelst Ammoniak in das Tribromacetamid überzuführen.

[1]) Ber. 9, 1435.

Ein Theil des Esters wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer verdünnten alkoholischen Lösung von Ammoniak versetzt, worauf langsam eine Ausscheidung von Krystallen erfolgte. Ein anderer Theil des Esters wurde ohne jede Verdünnung der Einwirkung einer berechneten Menge des oben angewandten alkoholischen Ammoniaks überlassen. Es begann hier die Ausscheidung von Krystallen bedeutend schneller. Die Menge stand jedoch in beiden Fällen in keinem Verhältniss zum angewandten Aether. Da nach den Angaben von Guareschi das aus Asparagin dargestellte Tribromacetamid nicht in Wasser, sondern nur in heissem Alkohol und Aether löslich ist, lag der Gedanke nahe, eventuell gebildetes und noch in alkoholischer Lösung befindliches Tribromacetamid durch Zusatz von Wasser zu fällen. Eine Probe, welche mit Wasser behandelt wurde, schied jedoch sofort ein Oel aus, welches sich durch seinen charakteristischen Geruch als Bromoform zu erkennen gab.

Bei weiteren Versuchen wurden die Materialien in völlig trocknem Zustande angewandt, und die von den Krystallen befreite Mutterlauge durch Eindampfen concentrirt, um auf diese Weise das Tribromacetamid abzuscheiden. Es wurden jedoch aus 100 Grm. Ester nur 3 Grm. in Wasser unlöslicher Krystalle erhalten; der grösste Theil war in Bromammonium verwandelt, welches leicht nachgewiesen werden konnte. Die eingedampfte Esterlösung, wie auch das Waschwasser der in Wasser unlöslichen Krystalle gaben mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber und entwickelten beim Behandeln mit Kalilauge einen intensiven Ammoniakgeruch.

Gasförmiges trockenes Ammoniak wirkte auf den Tribromessigsäureäthyläther nicht ein. Es wurden daher die verschiedenen Versuche immer mit kleinen Abänderungen, z. B. Ueberschuss von Ammoniak, vorsichtiges Ueberschichten der Flüssigkeiten u. s. w., vorgenommen, jedoch ohne zu besserem Resultate zu gelangen.

Endlich wurde die Verwandlung des Esters in eine fast völlig feste, krystallinische Masse dadurch erreicht, dass derselbe vorsichtig mit wässrigem Ammoniak unterschichtet und diese Schichtung zwölf Stunden lang bei einer Temperatur

unter 0° hingestellt wurde. Ausser den Krystallen fand sich am Boden des Gefässes nur eine geringe Menge gelben Oeles. Die Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser zeigte nur ganz geringe Reaction von Bromammonium. Hierauf wurden die Krystalle von dem noch anhaftenden Bromoform durch sorgfältiges Abpressen und Trocknen befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden schöne, glänzende Schuppen, die bei 120° schmelzen und in allen ihren Eigenschaften dem aus Asparagin dargestellten Tribromacetamid entsprechen. Es wurden Anfangs aus dem Tribromessigsäureäthyläther 45% Tribromacetamid erhalten. Bei späteren Versuchen fand sich, dass beim Unterschichten mit einem bedeutenden Ueberschuss wässrigen Ammoniaks sogar eine fast quantitative Ausbeute (96%) entstand. Um aber dieses Resultat zu erzielen, muss dafür gesorgt werden, dass der Ester sowohl als auch das Ammoniak vor der Vereinigung stark abgekühlt werden; ferner müssen die vorsichtig über einander geschichteten Flüssigkeiten bei sehr niedriger Temperatur auf einander einwirken.

Darstellung und Eigenschaften des Tribromacetonitrils.

Das Tribromacetamid liess sich auf die gewöhnliche Weise in Tribromacetonitril überführen. Es wurden gleiche Mengen Tribromacetamid und Phosphorsäureanhydrid in einer Retorte innig gemischt und im Oelbade der Destillation unterworfen. Zwischen 165° und 170° geht das Nitril als eine dunkelrothe, klare, leicht bewegliche, aber sehr schwere Flüssigkeit über, welche einen die Schleimhäute heftig reizenden Geruch besitzt. Dieselbe wurde mit Wasser und Sodalösung kräftig ausgeschüttelt, um eventuell mit übergerissenes Brom zu entfernen, und dann mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade wurde das Produkt der Destillation unterworfen. Das Tribromacetonitril geht bei 170° über und ist eine dunkelrothe, klare Flüssigkeit. Es wurden 50% Ausbeute erzielt, vorausgesetzt, dass die Destillation nur mit ganz kleinen Portionen: 20 Grm. Tribromacetamid mit 50 Grm. Phosphorsäureanhydrid, vorgenommen wurde. Das an den Wänden einer grossen Retorte haftende

Tribromacetonitril wird äusserst schnell wieder in festes Tribromacetamid zurückverwandelt.

Die Analyse der bei 170° siedenden Flüssigkeit gab folgende Zahlen:

0,3618 Grm. Substanz gaben 0,0994 Grm. CO_2 = 8,55 % C.
0,2890 Grm. Substanz lieferten bei 15° und 758 Mm. Druck 12,6 Ccm. = 5,17 % N.
0,3116 Grm. Substanz gaben 0,6266 Grm. AgBr = 86,07 % Br.

	Berechnet für $CN.CBr_3$:	Gefunden:
C	8,63	8,55 %
Br	86,33	86,07 „
N	5,03	5,17 „.

Das Tribromacetonitril ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln. Durch Schütteln mit Wasser wird es nicht verändert; es nimmt jedoch, frei an der Luft stehend, mit grösster Begierde Feuchtigkeit auf, und verwandelt sich in kürzester Zeit in Tribromacetamid zurück. Bringt man z. B. Tribromacetonitril auf einen Thonteller, so überzieht es sich von aussen sofort mit einer Haut, die allmählich nach innen immer mehr an Dicke zunimmt. Die zuletzt vollkommen erstarrte feste Masse krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen, die bei 120° schmelzen und sich somit als Tribromacetamid erweisen. Beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak erfolgt totale Zersetzung in Bromoform und Bromammonium, welche beide durch ihre Reactionen nachgewiesen wurden. Dass die dunkelrothe Farbe des Tribromacetonitrils nicht etwa durch Verunreinigungen von Brom verursacht, sondern ihm eigenthümlich ist, beweisen ausser dem Fortbestehen der Rothfärbung nach dem anhaltenden Schütteln mit kohlensaurer Natronlösung und verdünnter Natronlauge die gut stimmenden Analysen.

Ein Versuch, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung des Tribromacetonitrils Tribromthioacetamid: $CBr_3.CS.NH_2$ darzustellen, gelang nicht. Trotz zahlreicher Versuche wurde stets nur eine Schmiere erhalten, welche keine Untersuchung zuliess.

Darstellung des polymeren Tribromacetonitrils.

Nach Tscherwen-Iwanoff wird das Trichloracetonitril sehr leicht und in kurzer Zeit (acht Tage) durch Sättigen mit Bromwasserstoff in seine polymere Modification übergeführt, während die Einwirkung von Salzsäure eine bedeutend längere Zeit (mehrere Monate) in Anspruch nimmt.

Es war nun zu untersuchen, ob und auf welche Art das Tribromacetonitril am besten in eine polymere Modification umzuwandeln sei. Es wurde zunächst, der von Tscherwen-Iwanoff gemachten Erfahrung entsprechend, in das Tribromacetonitril, welches zur Polymerisirung in keiner Weise gereinigt und von dem etwa mit übergerissenen Brom befreit war, Bromwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit verlor immer mehr ihre Beweglichkeit und bildete nach völliger Sättigung eine zwar noch klare, durchsichtige, jedoch dicke, gummiartig-zähe Masse. Die versuchsweise zuerst angewandten 5,0 Grm. Mitril befanden sich in einem 20 Ccm. langen und nicht allzu weiten Rohr, welches sofort nach beendigtem Einleiten zugeschmolzen wurde. Nach 24stündigem Stehen war die zähe Masse dunkler und durch flockige Ausscheidungen theilweis trübe geworden. Nach einigen Tagen erschien die ganze Masse fest, und beim Oeffnen des Rohres zeigte sich geringer Druck. Der Röhreninhalt löste sich leicht in Alkohol mit tiefdunkelrother, fast schwarzer Farbe auf. Nach längerem Kochen mit Thierkohle schieden sich beim Eindampfen farblos gewordene, weisse Krystalle aus. Dieselben schmolzen bei 120°, dem Schmelzpunkt des Tribromacetamids. Auch die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen des Tribromacetamids überein.

Da die Möglichkeit vorlag, dass das eventuell gebildete polymere Tribromacetonitril, analog dem p-Trichloracetonitril, beim Kochen mit Alkohol in sein Amid übergeführt wird, wurde ein zweiter Versuch in der Weise abgeändert, dass die festgewordene Masse nicht mit Alkohol, sondern mit Benzol in Lösung gebracht wurde. Nach dem Kochen mit Thierkohle schied sich auch hier ein weisser, bei 120° schmelzender Körper, also Tribromacetamid, aus.

Einige weitere Versuche auch mit Jodwasserstoff und

Salzsäure bewirkten ebenfalls nur die Ueberführung des Nitrils in sein Amid.

Es war denkbar, dass die Bildung des Amids auf einen geringen Wassergehalt der Halogenwasserstoffsäuren zurückzuführen war. Um dieses zu vermeiden, wurden deshalb bei den folgenden Versuchen alle drei Halogenwasserstoffsäuren, durch zwei Schwefelsäure- und zwei grosse Chlorcalcium-Rohre auf das Sorgfältigste getrocknet, in kleine Proben des Nitrils bis zur Sättigung eingeleitet. Das Tribromacetonitril befand sich in kleinen, möglichst engen Röhren, welche während des Einleitens mit Watte leicht verschlossen waren, und dann schnell zugeschmolzen wurden. Der mit Bromwasserstoffsäure übersättigte Röhreninhalt war nach vierzehn Tagen immer noch flockig-zähe, ohne jede Krystallabscheidung, und nach einem halben Jahr wieder in Tribromacetamid zurückverwandelt. Der mit Jodwasserstoffsäure übersättigte Röhreninhalt hatte eine dunkle, fast schwarze Farbe angenommen bei etwas geringerer Zähigkeit, wie das erstere; nach Verlauf von 14 Tagen war auch hier noch keine Krystallbildung zu bemerken.

Ganz anders verhielt sich dagegen das Tribromacetonitril gegen die Einwirkung trockner Salzsäure. In eine Probe des Nitrils wurde 10 Minuten, in eine andere 90 Minuten lang Salzsäure eingeleitet, und die Röhren sofort nach beendigtem Einleiten zugeschmolzen. Schon nach wenigen Stunden zeigten sich in der letzteren Röhre, deren Inhalt zunächst ganz unverändert erschien, und nur eine grosse Zähigkeit besass, weisse, feste Krystalle. Dieselben vermehrten sich so schnell, dass schon nach vier Tagen der ganze Röhreninhalt vollständig von Krystallen durchsetzt war und ganz fest erschien. Die andere Röhre begann nach einigen Tagen ebenfalls Krystalle abzuscheiden; ihr Inhalt wurde nach drei Wochen fest. Beim Oeffnen der Röhren machte sich ein ziemlich starker Druck bemerkbar; der Inhalt war vollkommen hart. Einige kleine Lösungsversuche zeigten, dass die schwachröthlich-weissen Krystallmassen sich nicht in Ligroïn, wohl aber leicht in heissem Alkohol lösen. Der ganze Röhreninhalt wurde daher mit heissem Alkohol behandelt, worin er sich zu einer vollkommen klaren, nur leicht gelb gefärbten Flüssigkeit löste.

Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper sofort rein in prachtvollen, langen, feinen, weissen Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Eine anderthalb Stunden mit völlig trockner Jodwasserstoffsäure übersättigte Probe des Tribromacetonitrils nahm, wie oben bereits erwähnt, eine schwarze Farbe an, unter Beibehaltung der Leichtbeweglichkeit. Erst nach ziemlich einem Vierteljahr war der Röhreninhalt fest geworden; die Röhre zeigte beim Oeffnen geringen Druck. Die total feste, schwarze Masse wurde von Alkohol in der Kälte, nur unter ganz schwacher Gelbfärbung, in sehr geringem Maasse aufgenommen. Leicht löste sich dieselbe dagegen in heissem Alkohol mit schön dunkelrother Farbe auf, und schied sich beim Erkalten in Form weisser Nadeln aus. Dieselben erschienen ganz ebenso büschelförmig aneinander geschossen, zu vielen einzelnen Gruppen vereinigt, wie die Krystalle des durch Sättigen von Nitril mittelst Salzsäure erhaltenen Körpers. Die Krystalle zeigten ebenfalls dieselbe physikalische Beschaffenheit, dieselben Löslichkeitsverhältnisse, und denselben Schmelzpunkt: 129°.

Die Analyse des durch Salzsäure aus dem Tribromacetonitril erhaltenen Körpers ergab folgende Zahlen.

0,1280 Grm. Substanz gaben 0,0410 Grm. CO_2 = 8,73 % C.

0,2611 Grm. Substanz gaben bei 16° und 746 Mm. Druck 11,8 Ccm. = 5,17 % N.

0,1196 Grm. Substanz gaben 0,2314 Grm. AgBr = 86,36 % Br.

	Berechnet für $(CN.CBr_3)_3$:	Gefunden:
C	8,64	8,73 %
N	5,03	5,17 „
Br	86,33	86,36 „.

Zur Festellung der Molekulargrösse wurde eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt. Das Benzol erstarrte bei 4,47°, die 1 procent. Lösung bei 4,41°; die Erstarrungsdifferenz ist 0,06°. Das hiernach gefundene Molekulargewicht beträgt 817, während das für die Formel $(CN.CBr_3)_3$ berechnete 834 beträgt. Es ergab sich also, dass tri-molekulares Nitril gebildet war.

Eine ausführliche Analyse des mit Jodwasserstoff aus dem Tribromacetonitril erhaltenen Körpers wurde nicht ausgeführt, da sowohl durch eine Stickstoffbestimmung, als auch durch

eine Molekulargewichtsbestimmung, diese Verbindung sich mit der obigen identisch, also als trimolekulares Tribromacetonitril erwies.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2448 Grm. Substanz gaben bei 16° und 759 Mm. Druck 11,0 Ccm. = 5,23 % N.

	Berechnet für $(CN.CBr_3)_3$:	Gefunden:
N	5,03	5,23 %.

Bei dieser Molekulargewichtsbestimmung erstarrte das Benzol bei 4,47°, die 1,0024procent. Lösung bei 4,41°; die Erstarrungsdifferenz ist 0,06°. Das hiernach gefundene Molekulargewicht beträgt 818,5 statt 834; der aus dem Tribromacetonitril mit Jodwasserstoff erhaltene Körper ist somit ebenfalls trimolekulares Tribromacetonitril.

Die Polymerisirung gelingt also nicht mit Bromwasserstoff, wohl aber, wenn auch sehr langsam, mit Jodwasserstoff, jedoch äusserst schnell mit Salzsäure.

Das polymere Tribromacetonitril ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol, etwas schwerer in kaltem; ferner ist es löslich in Aether, Benzol, Chloroform und anderen derartigen Lösungsmitteln. Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, zersetzt es sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Wärme, wobei der Geruch nach Isonitril deutlich bemerkbar wird.

Einwirkung von Ammoniak auf polymeres Tribromacetonitril.

Alkoholisches Ammoniak bewirkte totale Zersetzung des polymeren Tribromacetonitrils. Um ein Mono- oder Diamid desselben zu erlangen, musste es daher darauf ankommen, die Einwirkung des Ammoniaks möglichst abzuschwächen.

I. Diamid:
Diamidoperbrommethylkyanidin: $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.NH_2 \\ CN.NH_2 \end{cases}$.

Eine ätherische Lösung des Nitrils wurde mit einer überschüssigen Menge wässrigen, concentrirten Ammoniaks vorsichtig unterschichtet und verschlossen der Einwirkung desselben überlassen. Schon nach kurzer Zeit begann an der Berührungs-

fläche eine Trübung einzutreten, die sehr bald, in der oberen Schicht sich fortpflanzend, die ganze ätherische Lösung erfüllte. Nachdem die beiden Schichten einige Tage ruhig der gegenseitigen Einwirkung überlassen gewesen, wurde der Aether durch Entfernung des Kolbenverschlusses und ohne jede Anwendung von Wärme zum freiwilligen Verdunsten gebracht. Es blieb hierauf eine gelblich-weisse Krystallmasse auf der wässrigen ammoniakalischen Flüssigkeit zurück, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe bildet weisse, nadelförmige Krystalle, die bis 300° nicht schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass in dem auf diese Weise entstandenen Körper nicht das Monamid, sondern das Diamidoperbrommethylkyanidin vorliegt. Sie ergab folgende Zahlen.

0,2876 Grm. Substanz gaben 0,1420 Grm. CO_2 = 13,45 % C und 0,0352 Grm. H_2O = 1,35 % H.

0,2120 Grm. Substanz gaben bei 15° und 755 Mm. Druck 31,4 Ccm. = 17,27 % N.

0,2130 Grm. Silbersalz gaben 0,3390 Grm. AgBr = 68,07 % Br.

	Berechnet für $\begin{cases}CN.CBr_3\\CN.NH_2\\CN.NH_2\end{cases}$:	Gefunden:
C	13,63	13,45 %
H	1,13	1,35 „
N	17,04	17,27 „
Br	68,18	68,07 „.

Das Diamid ist in Wasser, Aether, Ligroïn und Chloroform unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Eisessig. Beim Behandeln mit Natronlauge entwickelt es in der Kälte bereits reichlich Ammoniak. Durch längeres Erhitzen mit Alkohol wird das Diamid zersetzt; daher riecht seine alkoholische Mutterlauge nach dem Eindampfen stark nach Bromoform und Isonitril. In der eingeengten Mutterlauge wurden Bromoform und Bromammonium nachgewiesen.

II. Monamid:
Monoamidoperbrommethylkyanidin: $\begin{cases}CN.CBr_3\\CN.CBr_3.\\CN.NH_2\end{cases}$

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zur Darstellung eines Monamids gelang dies dadurch, dass über ganz fein pulverisirtes, trocknes, polymeres Tribromacetonitril trocknes Ammoniakgas geleitet wurde. Das Nitril befand sich in einem

Kölbchen, welches auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Sobald nach minutenlangem Durchleiten das Kölbchen völlig mit Ammoniakgas angefüllt war, wurde das Zu- und Ableitungsrohr verschlossen. Das polymere Tribromacetonitril wurde zwölf Stunden lang der Einwirkung des Gases unter häufigem Umschütteln ausgesetzt. Schon während des Durchleitens des Gases ballte sich das vorher ganz lockere, feine Pulver zu kleinen Klümpchen von äusserst harter und fester Consistenz zusammen. Die harte, bröcklige Masse löste sich mit schwachgelblicher Farbe in wenig absolutem Alkohol auf und krystallisirte nach dem Eindampfen in Form weisser Nadeln wieder aus. Dieselben schmelzen bei 184°—185° unter Zersetzung. Nicht nur die leichte Löslichkeit des Körpers in Alkohol, welche weder das Diamid, noch das Ausgangsmaterial besitzen, sondern auch der Schmelzpunkt wiesen auf einen neuen Körper hin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,0728 Grm. CO_2 = 9,84 % C und 0,0106 Grm. H_2O = 0,54 % H.

0,1122 Grm. Substanz gaben bei 15° und 760 Mm. Druck 9,0 Ccm. = 9,39 % N.

0,1620 Grm. Substanz gaben 0,3104 Grm. AgBr = 80,19 % Br.

	Berechnet für $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.NH_2 \end{cases}$:	Gefunden:
C	10,03	9,84 %
H	0,33	0,54 „
N	9,36	9,39 „
Br	80,26	80,19 „.

Das Monoamidoperbrommethylkyanidin ist in Alkohol sehr leicht löslich, leicht auch in Aether, schwer dagegen in Benzol. und Petroleum-Benzin, unlöslich in Wasser und Eisessig.

Einwirkung von Methylamin auf polymeres Tribromacetonitril.“

Je nach dem angewandten Lösungsmittel des polymeren Tribromacetonitrils und der dabei angewandten Temperatur entstehen durch die Einwirkung von Methylamin ein Mono- oder ein Di-Substitutionsprodukt.

I. Methylmonamid:
Methylamidodiperbrommethylkyanidin: $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.NH.CH_3 \end{cases}$.

Zur Darstellung desselben wurde Monomethylamin auf dieselbe Weise mit dem polymeren Tribromacetonitril zusammengebracht, wie das Ammoniak bei der Darstellung des Diamidoperbrommethylkyanidins. Polymeres Tribromacetonitril wurde in Aether gelöst und mit Methylamin vorsichtig unterschichtet. An der Berührungsfläche entstand auch hier sofort eine Trübung und nach einiger Zeit Bildung von prismatischen Krystallen. Die nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers abgeschiedenen Prismen schmelzen bei 192°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0,1610 Grm. Substanz gaben 0,0580 Grm. CO_2 = 9,81 % C und 0,0120 Grm. H_2O = 0,81 % H.

0,1800 Grm. Substanz gaben bei 15° und 768 Mm. Druck 14,6 Ccm. = 9,59 % N.

0,2144 Grm. Substanz gaben bei 16° und 759 Mm. Druck 14,6 Ccm. = 9,44 % N.

0,1802 Grm. Substanz gaben 0,3376 Grm. AgBr = 80,13 % Br.

Berechnet für $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.NH.CH_3 \end{cases}$:		Gefunden: 1.	2.
C	10,00	9,81 %	—
H	0,66	0,81 „	—
N	9,33	9,59	9,44 %
Br	80,00	80,13 „	—.

Das Methylmonamid ist fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn.

II. Dimethyldiamid:
Dimethylamidomonoperbrommethylkyanidin: $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.NH.CH_3 \\ CN.NH.CH_3 \end{cases}$.

Zur Darstellung desselben wird polymeres Tribromacetonitril in absolutem Alkohol gelöst, zu dieser Lösung Methylamin im Ueberschuss zugesetzt, und das Gemisch einige Zeit mit Steigerohr auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit nahm eine gelbe Färbung an und schied nach dem Eindampfen

und Erkalten kleine, weisse, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben wurden aus Benzol umkrystallisirt und schmolzen bei 263°–264°.

0,3210 Grm. Substanz gaben 0,2228 Grm. CO_2 = 18,90 % C und 0,0550 Grm. H_2O = 2,11 % H.

0,1824 Grm. Substanz gaben bei 18° und 757 Mm. Druck 25,2 Ccm. = 15,89 % N.

0,0670 Grm. Substanz gaben 0,0988 Grm. AgBr = 62,98 % Br.

	Berechnet für $\begin{cases}CN.CBr_3\\CN.NH.CH_3\\CN.NH.CH_3\end{cases}$:	Gefunden:
C	18,94	18,90 %
H	1,84	2,11 „
N	15,78	15,89 „
Br	63,15	62,98 „.

Das Dimethyldiamid ist nur sehr schwer in heissem Alkohol löslich, leicht dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn.

Die Einführung einer dritten Methylamin-Gruppe gelang nicht. Erhitzt man das Gemisch der Lösungen zu lange auf dem Wasserbad oder im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 110°—120°, so erfolgt totale Zersetzung in Bromoform und Bromammonium. Dieselben wurden durch ihre Reactionen nachgewiesen; auch trat hier wiederum der deutliche Geruch nach Isonitril auf.

Einwirkung von Anilin auf polymeres Tribromacetonitril.

I. Mono-anilid:
Mono-anilin-diperbrommethylkyanidin: $\begin{cases}CN.CBr_3\\CN.CBr_3\\CN.NH.C_6H_5\end{cases}$.

Durch Einwirkung von Anilin entsteht leicht ein Mono-Substitutionsprodukt. Anilin wurde einer ätherischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril unterschichtet. Die Schichten wurden 12 Stunden lang verschlossen hingestellt, und hierauf der Aether durch freiwilliges Verdunsten entfernt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich am Rande und an der Berührungsfläche, wie auch an allen Gefässwandungen kleine,

feste, gelbe Krystalle aus. Mit der Zeit vermengten sich die beiden Schichten; die bis dahin nur schwach-röthliche Lösung nahm eine immer röthere, zuletzt fast schwarze Farbe an. Am besten entfernt man die zuerst gebildeten Krystalle möglichst bald aus der Mutterlauge, welche man ihrerseits nur im luftleeren Exsiccator der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die direct oder aus der verdunstenden Mutterlauge erhaltenen Krystalle wurden je für sich aus absolutem Alkohol, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie stellen so feine, kleine, hellgelbe Nadeln vor, die bei 205° schmelzen.

0,1726 Grm. Substanz gaben bei 21° und 750 Mm. Druck 13 Ccm. = 8,45% N.

0,1224 Grm. Substanz gaben 0,2031 Grm. AgBr = 70,91% Br.

	Berechnet für $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.NH.C_6H_5 \end{cases}$:	Gefunden:
N	8,30	8,45%.
Br	71,21	70,91 „.

Das Monoanilid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und ähnlichen Lösungsmitteln.

II. Dianilid:

Dianilin-monoperbrommethylkyanidin: $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.NH.C_6H_5 \\ CN.NH.C_6H_5 \end{cases}$.

Zur Darstellung des Dianilinperbrommethylkyanidins wurde eine Lösung des polymeren Tribromacetonitrils in absolutem Alkohol mit Anilin im Ueberschuss versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkle Flüssigkeit wurde mehrere Tage mit Thierkohle gekocht und dann eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, violette Prismen aus, die bei 280° schmolzen.

0,2024 Grm. Substanz gaben bei 16° und 751 Mm. Druck 24,2 Ccm. = 13,77% N.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,1528 Grm. AgBr = 46,37% Br.

	Berechnet für $\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CH.C_6H_5 \\ CN.NH.C_6H_5 \end{cases}$:	Gefunden:
N	13,61	13,77%
Br	46,65	46,37 „.

Das Dianilid ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, auch in Kalilauge löslich, nicht aber in Wasser.

Die Darstellung dieser beiden Anilinverbindungen, besonders aber der letzteren, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden und gelingt nicht jedesmal glatt.

Einwirkung von Anilin auf polymeres Trichloracetonitril.

Während die dem Monomethylamid und Dimethylamid analogen Verbindungen des polymeren Trichloracetonitrils bekannt sind, fehlen die entsprechenden Anilide. Es wurden daher Versuche angestellt, diese Körper darzustellen.

Beim Erwärmen des polymeren Trichloracetonitrils in alkoholicher Lösung mit Anilin auf dem Wasserbade trat keine Reaction ein. Das Erhitzen einer in molekularen Verhältnissen hergestellten Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° war ebenfalls ohne Erfolg; es entstand stets eine Schmiere.

Auch mit dem Amidodiperchlormethylkyanidin:

$$\begin{cases} CN.CCl_3 \\ CN.CCl_3 \\ CN.NH_2 \end{cases}$$

wurden Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt; doch auch dieses lieferte mit Anilin kein krystallisirendes Reactionsprodukt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf polymeres Tribromacetonitril.

Eine ätherische Lösung von polymerem Tribromacetonitril wurde mit einer überschüssigen Menge von Phenylhydrazin unterschichtet. Es entstand sehr bald eine starke Trübung in der ätherischen Schicht, und darauf eine gleichmässige Gasentwicklung. Bevor dieselbe ihren Höhepunkt erreichte, wurde ein bedeutender Ueberschuss von Aether hinzugesetzt, worauf unter Bildung eines Niederschlages die Gasentwicklung aufhörte. Der Niederschlag wurde mit Aether so lange ausgewaschen, bis er vollkommen weiss erschien. Aus absolutem Alkohol krystallisirte derselbe in weissen, langen Nadeln, welche bei 210° schmolzen.

0,1394 Grm. Substanz gaben 0,1408 Grm. CO_2 = 27,55 % C und 0,0176 Grm. H_2O = 1,37 % H.

0,1612 Grm. Substanz gaben 0,1619 Grm. CO_2 = 27,35 % C und 0,0232 Grm. H_2O = 1,37 % H.

0,1402 Grm. Substanz gaben bei 16° und 759 Mm. Druck 19,2 Ccm. = 15,94 % N.

0,1280 Grm. Substanz gaben bei 16° und 751 Mm. Druck 17,8 Ccm. = 16,01 % N.

0,1170 Grm. Substanz gaben 0,1505 Grm. AgBr = 54,95 % Br.

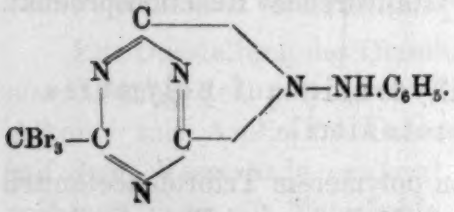
0,1224 Grm. Substanz gaben 0,1570 Grm. AgBr = 54,82 % Br.

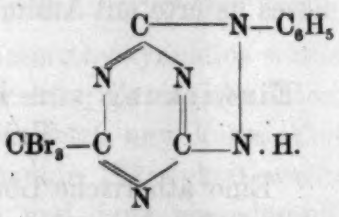
	Berechnet für $C_{10}H_6N_5Br_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	27,52	27,55	27,35 %
H	1,37	1,56	1,59 „
N	16,05	15,94	16,01 „
Br	55,03	54,95	54,82 „.

Die Formel $C_{10}H_6N_5Br_3$ entspricht einem polymeren Tribromacetonitril, in welchem an Stelle von zwei (CBr_3): Phenylhydrazin weniger zwei Wasserstoffatome eingetreten ist:

$$\left.\begin{matrix}CN.\,CBr_3\\CN.\\CN.\end{matrix}\right\} + C_6H_5N_2H = C_{10}H_6Br_3N_5.$$

Der Process kann in zwei Richtungen verlaufen, und dementsprechend können zwei verschieden constituirte Körper entstehen, denen die folgenden Formeln zu Grunde liegen:





Die letztere Formel würde den Körper als den Abkömmling eines Triazols:

charakterisiren.

Der neue Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich dagegen in Aether. In wässrigem Ammoniak löst er sich leicht. Diese Lösung zersetzt sich jedoch

beim Eindampfen. In wässriger Kalilauge löst er sich ebenfalls, jedoch direct unter Zersetzung. Das sich dabei abscheidende gelbliche Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und zeigte nach dem Verdunsten des Aethers den Geruch des Phenylhydrazins.

In der durch Kalilauge zersetzten Lösung dieses Körpers wurde Cyanursäure mit ammoniakalischer schwefelsaurer Kupferlösung nachgewiesen; nach einiger Zeit entstand der charakteristische amethystfarbene Niederschlag.

Die Bildung des Körpers: $C_{10}H_6N_5Br_3$ gelang nur unter ganz bestimmten, bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärten Bedingungen. Werden dieselben nicht eingehalten, hält z. B. die Einwirkung von Phenylhydrazin zu lange an, so entsteht ein bei 204° schmelzender Körper, dessen wässrige Lösung die Brom-Reaction giebt, und welcher mit Kalilauge Phenylhydrazin abscheidet.

Die Reactionen dieses Körpers liessen vermuthen, dass bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin entstanden sei. Zur Darstellung dieses bisher noch unbekannten Salzes wurde eine alkoholische Lösung des Phenylhydrazins mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Es schieden sich sehr bald glänzende, blattartig verbreitete und verzweigte Nadeln aus, die ebenfalls bei 204° schmolzen.

0,1116 Grm. Substanz gaben bei 24° und 750 Mm. Druck 15 Ccm. = 14,86 % N.

	Berechnet für $C_6H_5.NH.NH_2.HBr$:	Gefunden:
N	14,81	14,86 %.

Das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Ligroïn, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, unlöslich jedoch in Aether.

Durch den Schmelzpunkt und die angeführten Eigenschaften ist die Identität des oben entstandenen Körpers mit dem bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin erwiesen.

Die Entstehung des bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins ist nicht überraschend. Es ist bereits bekannt[1]), dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloral das salzsaure Salz entsteht. Ein von mir mit Bromal ausgeführter Ver-

[1]) Ber. 16, 664.

such gab ein ganz entsprechendes Resultat. Es entstand ein bei 204° schmelzender Körper, welcher alle Eigenschaften des vorhin beschriebenen bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins besass.

Im übrigen zeigte sich der Triazol-Körper allen Reagentien gegenüber sehr empfindlich; Salze oder Verbindungen von ihm herzustellen, gelang nicht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf polymeres Trichloracetonitril.

Eine 10procent. Lösung des polymeren Trichloracetonitrils wurde ebenfalls vorsichtig mit Phenylhydrazin unterschichtet. Die Reaction verlief bedeutend heftiger, sonst aber ähnlich wie beim polymeren Tribromacetonitril.

Durch Umkrystallisiren des Reactionsproduktes aus Alkohol wurden weisse, silberglänzende Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen gegen 240° unter Zersetzung. Sie sind leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether. In Salzsäure lösen sie sich mit gelber Farbe. Mit concentrirter Salpetersäure tritt heftige Reaction unter totaler Zersetzung ein. In wässriger Kalilauge lösen sich die Blättchen leicht unter Abscheidung eines gelblichen Oels auf. Das mit Aether ausgeschüttelte gelbliche Oel verwandelte sich mit Salzsäure in dicke, weisse Krystallmassen, welche aus alkoholischer Lösung sich in glänzenden, blattartigen bei 240° schmelzenden Nadeln ausschieden. — Das durch Kalilauge abgeschiedene Oel hatte sich durch seinen Geruch als Phenylhydrazin zu erkennen gegeben. Folglich musste das aus ihm mit Salzsäure erhaltene Produkt salzsaures Phenylhydrazin sein. Dies letztere ist von Reisenegger[1]) aus Chloral und Phenylhydrazin bereits erhalten, aber nicht weiter untersucht worden. Das Präparat wurde daher zur Vergleichung dargestellt. Es krystallisirte aus Alkohol in schönen, glitzernden Nadeln. Durch Zusatz von Aether wurde es in glänzenden, silberweissen Blättchen ausgefällt. Dieselben schmelzen bei 240°, sind in Wasser und

[1]) Ber. 16, 664.

Alkohol leicht, in Aether nicht löslich und spalten mit Kalilauge sofort Phenylhydrazin ab. Sie sind vollständig identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Zusammensetzung.

0,1562 Grm. Substanz gaben 0,1557 Grm. AgCl = 24,52 % Cl.

	Berechnet für $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	24,57	24,52 %.

Polymeres Trichloracetonitril bildet also mit Phenylhydrazin stets salzsaures Phenylhydrazin, während polymeres Tribromacetonitril befähigt ist, mit Phenylhydrazin einen Triazol-Körper entstehen zu lassen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Monamide des p-Tribrom- und p-Trichloracetonitrils.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Monamide versprach die eventuelle Entstehung von Hydroxylderivaten der polymeren Nitrile:

$$\begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.NH_2 \end{cases} + NO.OH = \begin{cases} CN.CBr_3 \\ CN.CBr_3 \\ CN.OH \end{cases} + 2N + H_2O.$$

Es wurde zunächst in die alkoholische Lösung des Monoamidodiperbrommethylkyanidins salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung durch eine Kältemischung stets bei sehr niedriger Temperatur gehalten, und die nach eingetretener Sättigung dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Nach kurzer Zeit begann eine so heftige Gasentwicklung, dass fast der ganze Alkohol verdampfte. Es blieb eine schaumartige, zähe Masse zurück, die selbst auf dem Thonteller nicht zu trocknen war und durch kein Lösungsmittel in eine feste, krystallisirende Form gebracht werden konnte. Durch Anwendung von Aether, Benzol und Chloroform als Lösungsmittel für das Monamid wurden keine besseren Resultate erzielt. Am ruhigsten ging die Einwirkung in einer Lösung von Chloroform vor sich; um die Reaction zu beenden, bedurfte es sogar noch der Zuführung von Wärme. Jedoch auch hier resultirte nur eine zähe Masse. Die Amidgruppe in dem Monoamidodiperbrommethyl-

kyanidin lässt sich auf diese Weise also nicht durch eine Hydroxylgruppe ersetzen, es tritt vielmehr eine völlige Zersetzung ein.

Ganz anders gestaltete sich das Verhalten des so nah verwandten Amidodiperchlormethylkyanidins gegen salpetrige Säure. Auch hier wurden Lösungen desselben in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform angewandt. Die Lösungen in Aether, und besonders in Benzol, lieferten auch nur harzartige, zähe Massen. Beim Einleiten der salpetrigen Säure in eine alkoholische Lösung entstanden stets zwei Schichten, von denen die eine die harzartige Masse, die andere weisse, prismatische Krystalle lieferte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 99°. Sie waren sehr leicht in kaltem Wasser löslich und enthielten weder Stickstoff noch Chlor.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche dieselbe als Oxalsäure charakterisirten.

0,3500 Grm. Substanz gaben 0,3388 Grm. CO_2 = 27,40% C und 0,1490 Grm. H_2O = 2,34% H.

	Berechnet für $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$:	Gefunden:
C	26,60	26,40 %
H	2,22	2,34 „.

Ausserdem wurde durch die Kalk-Reaction die Oxalsäure nachgewiesen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure geht also in alkoholischer Lösung bis zur totalen Oxydation. Der Cyanurring wird gespalten, und es bildet sich als Endprodukt Oxalsäure.

Beim Sättigen einer Lösung des Monamidodiperchlormethylkyanidins in Chloroform erfolgt die Zersetzung in ganz anderer Richtung. Die Reaction verläuft glatt. Die Gasentwicklung war verhältnissmässig ruhig. Eine Verschiedenheit im Verlauf der Reaction zeigte sich bei den vielfach angestellten Versuchen nur darin, dass sich einige Mal gegen Ende der Reaction bereits lange, weisse Nadeln von selbst ausschieden und sich nach kurzer Zeit wieder lösten, während dies bei den meisten anderen Versuchen nicht stattfand. Das Reactionsprodukt war jedoch stets dasselbe. Die gesättigten dunkelgrünen Lösungen wurden 12 Stunden lang sich selbst

überlassen, worauf sie hellgelb gefärbt waren, und dann eingedampft. Sie lieferten nach dem Erkalten feine, sehr leichte, asbestartige, weisse Nadeln, deren Schmelzp. bei 155° liegt.

0,1390 Grm. Substanz gaben 0,0980 Grm. CO_2 = 19,22 % C und 0,0122 Grm. H_2O = 0,97 % H.

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,1412 Grm. CO_2 = 19,14 % C und 0,0162 Grm. H_2O = 0,88 % H.

0,1196 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 13,8 Ccm. = 13,47 % N.

0,1858 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 21,6 Ccm. = 13,61 % N.

0,2108 Grm. Substanz gaben bei 16° und 745 Mm. Druck 25,0 Ccm. = 13,54 % N.

0,1450 Grm. Substanz gaben 0,3326 Grm. AgCl = 56,13 % Cl.

0,1800 Grm. Substanz gaben 0,4122 Grm. AgCl = 56,04 % Cl.

Nach den Analysen hat der Körper die Zusammensetzung $C_5H_2N_3ClO_2$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	19,29	19,22	19,14 %	—
H	0,64	0,97	0,88 „	—
N	13,50	13,47	13,61	13,54 %
Br	56,27	56,13	56,04 „	—.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formel wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Derselbe erstarrte bei 5,460°, die 1 procentige Lösung bei 5,335°. Die Erstarrungsdifferenz beträgt somit 1,250°.

Da nun 0,2 Grm. Substanz angewendet worden waren, der Factor für Eisessig 39 beträgt, so wurde als Molekulargewicht $\frac{39 \cdot 1{,}000}{1{,}250} = 312$ gefunden. Berechnet beträgt es 313,5.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und ähnlichen Lösungsmitteln. In Kalilauge ist der Körper auch in der Kälte leicht löslich. Auf Zusatz von Essigsäure im Ueberschuss fällt er unverändert wieder aus. In Ammoniak ist er löslich, scheidet sich jedoch nach einiger Zeit wieder aus. Durch längeres Erhitzen mit Kalilauge wird die Verbindung vollkommen zersetzt. Die sauren Eigenschaften lassen darauf schliessen, dass ein oder zwei Sauerstoffatome in der neuen

Verbindung in Form von „Hydroxyl“ vorhanden sind. Salze darzustellen gelang nicht, wohl aber einen Aether.

Zu dem Zwecke wurde der Körper (1,0 Grm.) in (36,0 Grm. 1 procent.) alkoholischer Kalilauge gelöst, und diese Lösung mit über 7,0 Grm. einer 10 procent. alkoholischen Lösung von Bromäthyl versetzt. Das Ganze wurde im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon sofort nach Mischung der Flüssigkeiten entstand eine Trübung und dann ein Niederschlag. Beim Oeffnen der Röhren machte sich ein ziemlich starker Druck bemerkbar. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Niederschlag, welcher sich durch seine Reactionen als Bromkalium erwies, getrennt und auf dem Wasserbade langsam eingeengt. Es schieden sich nach dem Erkalten weisse, kleine Nadeln aus, welche bei 212° schmolzen.

0,2200 Grm. Substanz gaben 0,2354 Grm. CO_2 = 29,18 % C und 0,0558 Grm. H_2O = 2,81 % H.

0,2318 Grm. Substanz gaben bei 16° und 757 Mm. Druck 23,0 Ccm. = 11,51 % N.

0,2220 Grm. Substanz gaben 0,4304 Grm. AgCl = 47,74 % Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	29,27	29,18 %
H	2,71	2,81 „
N	11,38	11,51 „
Br	47,96	47,74 „.

Dieser Ester ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, etwas schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und ähnlichen Lösungsmitteln.

Durch Bildung eines Kaliumsalzes und Umsetzung desselben mit Bromäthyl ist also aus dem sauerstoffhaltigen Körper ein Diäthyläther entstanden. Die Anwesenheit zweier „Hydroxyl“-Gruppen ist hiermit bewiesen.

Eine sichere Ansicht über die Constitution des Körpers: $C_5N_3Cl_5(OH)_2$ lässt sich nicht aufstellen.

Studien über Tautomerie;

von

J. W. Brühl.

(I. Abhandlung.)

Inhalt:

I. Einleitung.
II. Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials nach Herkunft und Darstellungsverfahren.
III. Tafeln nebst Erläuterung.
IV. Stellungsisomerie.
V. Sättigungsisomerie.
VI. Echte Ketone und Diketone.
VII. Ketonsäuren.
VIII. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate.
IX. Pseudoformen (Enolformen) bei Acetessigester-Derivaten.
X. Andere Pseudoketoderivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigester).
XI. Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Malonsäure.
XII. Acetylirte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure.
XIII. Pseudoketone.
XIV. Ketoderivate des Acetons.
XV. Pseudoformen (Enolverbindungen) des Acetons.
XVI. Oxymethylenverbindungen, aliphatische.
XVII. Oxymethylenverbindungen des Camphers.
XVIII. Campher-Carbonsäurederivate.
XIX. Pyrotritarsäure.
XX. Schlusswort.

I. Einleitung.

Laar hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, dass den umlagerungsfähigen, labilen Körpern keine feste Constitutionsformel zukäme, vielmehr die Atome in derartigen Gebilden zwischen verschiedenen Gruppirungsformen hin und her schwingend zu denken wären.[1]) Für den Acetessigester, den classischen Zeugen dieser „tautomeren" Verbindungen wurden die beiden Streitformeln

$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$ und $CH_3 . C(OH) = CH . CO_2C_2H_5$

als Ausdrücke der im vorliegenden Falle anzunehmenden Oscillationsphasen hingestellt.

[1]) Conrad Laar, Ber. **18**, 648 (1885); **19**, 730 (1886).

Andere Forscher gingen nicht so weit. Sie schrieben den labilen Verbindungen im freien Zustande nur eine, bestimmte Structurformel zu, nahmen aber an, dass unter verschiedenen Einflüssen eine Umlagerung derart stattfinden könnte, dass alsdann die Moleküle in der anderen möglichen Gruppirung sich chemisch umzusetzen vermöchten.

Nicht allein ist es bisher unermittelt geblieben, welche dieser beiden Ansichten der Wirklichkeit entspricht, man hat sogar neuerdings die Erscheinung an sich gänzlich in Abrede zu stellen versucht. Nef[1]) beschliesst eine umfangreiche Abhandlung über den Acetessigester mit dem sensationellen Ausspruch: „dass die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie auch der Begriff der labilen oder Pseudoformen, welche so allgemein in der organischen Chemie angenommen worden sind, keineswegs berechtigt sind und nur einer nicht exacten Kenntniss der Vorgänge, welche in solchen Fällen stattfinden, ihr Dasein verdanken."

Gegen diese Auslassungen habe ich zuerst Einspruch erhoben[2]) und darauf hingewiesen, dass dieselben weder aus chemischen, noch aus physikalischen Gründen anzuerkennen sind. Alsdann haben Claisen[3]), Michael[4]) und von Pechmann[5]) gezeigt, dass die Schlüsse Nef's ungenauen Beobachtungen von seiner Seite entspringen. Endlich ist durch eine Reihe interessanter physikalisch-chemischer Untersuchungen Perkin's[6]), welche aber Nef in seiner zweiten Abhandlung[7]) seltsamer Weise zu seinen Gunsten deutet, die reale Existenz der Tautomerieerscheinungen auf das entschiedenste bestätigt worden. Das alles hinderte jedoch Hrn. Nef nicht, seinen Satz von der Falschheit der Begriffe Tautomerie

---

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. **266**, 137 (1891).

[2]) J. W. Brühl, Ber. **25**, 366 (1892).

[3]) L. Claisen, Ber. **25**, 1760 u. 1776 (1892); Ann. Chem. **277**, 162 (1893).

[4]) A. Michael, dies. Journ. [2] **45**, 580 (1892); **46**, 189 (1892); Am. Chem. J. **14**, 481 (1892).

[5]) H. von Pechmann, Ber. **25**, 1040 (1892); Ann. Chem. **273**, 211 (1893), **278**, 223 (1894).

[6]) W. H. Perkin, Chem. Soc. **1892**, 800.

[7]) J. U. Nef, Ann. Chem. **276**, 239 (1893).

und Desmotropie in seiner zweiten Abhandlung wieder wörtlich abzudrucken. Die von den erwähnten Forschern gemachten chemischen Einwände erklärt er einfach für hinfällig, die physikalischen Argumente aber scheinen ihm überhaupt noch nicht geeignet, in diesen Fragen gehört zu werden. Zum Beweise dessen führt er an, dass Perkin das Acetylaceton für eine ungesättigte Hydroxylverbindung gehalten habe, während Eykman's[1]) refractometrische Bestimmungen die gesättigte Ketoform ergeben hätten. Die Sache verhält sich indessen nicht ganz so, insofern nämlich Perkin von Acetylaceton redet, Eykman aber von Acetonylaceton. Dies beweist aber um so weniger, als die beiden Körper in der That, wie auch meine Untersuchungen bestätigen, von gänzlich verschiedener Beschaffenheit sind.

Wenn also die Existenz der Tautomerieerscheinungen nach allen zuverlässigen Erfahrungen unbestreitbar bleibt, so ist ihr Wesen doch bisher noch wenig erforscht. Dass gerade auf diesem Gebiete, dem Tummelplatz der Atomwanderungen, die synthetischen und analytischen Methoden mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, bedarf keiner besonderen Ausführungen, ebenso wenig, dass gerade hier die physikalischen Methoden willkommen sein werden, welche es gestatten, die Constitution der Körper zu untersuchen, ohne deren Beschaffenheit zu ändern und schwer controllirbare Umlagerungen hervorzurufen.

Ich habe es zuerst am Acetessigester versucht, die physikalische Forschung auf diesem Felde nutzbar zu machen[2]) und neuerdings am Benzol gezeigt, in welcher Weise dieselbe zur Behandlung von Tautomerieproblemen zu verwerthen ist.[3]) Inzwischen wurde auch durch die schönen Arbeiten von

---

[1]) F. Eykman, Ber. **25**, 3078 (1892).

[2]) J. W. Brühl, das. S. 366.

[3]) J. W. Brühl, Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols, dies. Journ. [2] **49**, 201 (1894); Ber. **27**, 1065 (1894). Die Kritik dieser Abhandlung seitens des Hrn. Claus (dies. Journ. [2] **49**, 505) hat nichts neues gebracht. Ebenso wenig finde ich irgend welche ernsthaften und einer Widerlegung bedürftigen Einwände gegen meine Ausführungen. Die Polemik gründet sich ganz und gar auf die als bewiesen betrachtete Annahme, dass in den Dihydro- und Tetra-

Perkin[1]) und von Claisen[2]) auf die Vortheile hingewiesen, welche das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Untersuchungen in diesem Neulande bietet. Dass es alsdann ganz ohne Irrungen und Umwege abgehen wird, ist freilich nicht zu erwarten, sind doch hier, namentlich für die physikalische Forschung, noch die ersten Erfahrungen zu sammeln. Bedenkt man aber, wie mühselig und langwierig die seitherigen Bestrebungen zur Feststellung der Constitution allein des Acetessigesters gewesen sind, so darf wohl die Einführung neuer und verhältnissmässig einfacher Untersuchungsmethoden nicht ohne begründete Hoffnung zu begrüssen sein.

Die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommene Methode ist die spectrometrische und namentlich die refractometrische. Die Dispersion, wegen ihrer übergrossen Empfindlichkeit gegen constitutive Einflüsse zu quantitativen Feststellungen ungeeignet, hat sich dagegen auch in diesem Gebiete als qualitatives Hülfsmittel wohl bewährt. Sehr nützlich ist auch der von Perkin geführte Nachweis, dass die Bestimmung der electromagnetischen Rotation und des spectrometrischen Verhaltens im Allgemeinen übereinstimmende Resultate ergiebt. Die Beobachtungen Perkin's, soweit sich dieselben auf spectrometrische Befunde erstrecken, werden im Folgenden ebenfalls Verwerthung finden.

Die Verbindungen, deren Constitution hier zu ermitteln sein wird, sind fast sämmtlich ketonartigen oder pseudoketonartigen Charakters, also nach dem Schema $(C_mH_{2m+2}O_n) - x\,H_2$ zusammengesetzt. Festzustellen ist in jedem Falle, ob die Sauerstoffatome, und wie viele derselben, sich in Carbonylbindung, O″, oder in Hydroxylbindung, O′, beziehungsweise in ätherartiger Bindung, O<, befinden. Bei der Umwandlung des Carbonylsauerstoffs in eine der beiden anderen Formen muss sich bei dem hier in Betracht kommenden Material stets gleich-

---

hydroverbindungen des Benzols, wie in diesem selbst, Diagonalbindungen enthalten seien. Da wohl die Mehrheit der competenten Chemiker eher das Gegentheil als wahrscheinlich erachtet, so kann eine Beantwortung dieser Polemik füglich unterbleiben.

[1]) W. H. Perkin, Chem. Soc. **1892**, 800.

[2]) L. Claisen, Ann. Chem. **277**, 162 (1893).

zeitig eine Aethylenbindung, ⊦, erzeugen. Dieser Bindungswechsel des Sauerstoffs vollzieht sich bekanntlich unter Verminderung des spectrometrischen Vermögens, welche Abnahme aber durch die Entstehung der Aethylengruppe übercompensirt wird. Die Uebercompensation ist zwar nur klein, sie beträgt z. B. in Bezug auf die Molekularrefraction für rothes Licht, $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\alpha$, bei dem Uebergang von O″ in O′ + ⊦ nur 1,014 und für die Umwandlung von O″ in O‘ + ⊦ 1,163. Immerhin überschreiten diese Differenzen in weitaus den meisten Fällen die Versuchsfehler so beträchtlich, dass durch Vergleich der beobachteten Constanten mit den aus den jeweiligen Structurformeln a priori zu berechnenden Werthen unmittelbar auf die Constitution des betreffenden Körpers geschlossen werden kann. Nur bei sehr hohem Molekulargewicht oder bei excessiver Dispersion kann Anlass zu Zweifeln vorhanden sein. In welcher Weise man alsdann zur Beseitigung der Unsicherheit verfährt, wird später an concreten Fällen gezeigt werden.

Die Körper, um deren Erforschung es sich hier handelt, enthalten also, falls ihnen überhaupt eine bestimmte Structurformel zukommt, die Gruppe HC.CO oder C═C(OH). Verbindungen der ersten Art bezeichne ich in der Folge Kürze halber als „ketisirte“ oder „Ketoformen“, auch wenn das CO einer Aldehydgruppe angehört. Körper der zweiten Art, welche den Rest des Vinylalkohols (nach der internationalen Nomenclatur „Aethenol“) enthalten, nenne ich „enolisirte“ oder „Enolformen“, da die bisherige Bezeichnung „hydroxylirte“ oder „Hydroxylformen“ vieldeutig ist. Eine gemischte, Ketomethin- und Vinylalkoholreste enthaltende Verbindung wäre also als „Ketenolform“, „Ketodienolform“, „Diketoenolform“ u. s. w. zu bezeichnen.

Die Constitution eines labilen Körpers spectrometrisch zu bestimmen, bietet also im Allgemeinen keine erheblichen Schwierigkeiten, ebenso wenig, festzustellen, ob bei der Bildung von Abkömmlingen Tautomerisation, und zwar „Ketisirung“ oder „Enolisirung“ stattgefunden hat. Schwieriger ist es dagegen zu bestimmen, ob ein Körper bei Temperaturänderungen seine Constitution wechselt. Denn die gebräuch-

lichen Refractionsausdrücke $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ und $(n-1)\frac{P}{d}$ sind bekanntlich beide nicht strenge constant. Der erstere liefert in der Regel mit wachsender Temperatur zunehmende, der andere dagegen abfallende Werthe. Wenn daher beispielsweise eine bei gewöhnlicher Lufttemperatur in Enolform bestehende Substanz beim Erwärmen abnehmende Werthe für $(n-1)\frac{P}{d}$ liefert, so ist damit noch keineswegs bewiesen, dass sie sich ketisirt — falls nämlich zugleich die Zahlenwerthe für $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ wachsen. Ebenso wenig würde natürlich aus dem letzteren Wachsthum auf Enolisirung zu schliessen sein. Eher liesse sich ein Schluss auf Tautomerisation ziehen, wenn beide Refractionsausdrücke gleich gerichtete Aenderungen aufwiesen. Die Anwendung beider Refractionsconstanten, in der Regel überflüssig, wird also in derartigen Fragen der Tautomerie nicht nur nützlich, sondern sogar unumgänglich. Von entscheidender Bedeutung ist aber in solchen Fällen die Dispersionsconstante

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}-\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)\frac{P}{d}.$$

Durch frühere Untersuchungen[1]) habe ich nachgewiesen, dass dieselbe von der Temperatur nur sehr wenig abhängig ist, viel weniger als irgend ein Refractionsausdruck und auch unabhängiger als das Dispersionsmaass $(n-n_1)\frac{P}{d}$. Dagegen ist jener, von mir eingeführte Dispersionsausdruck in ausgesprochenster Weise constitutiver Natur. Diese ausserordentliche Structurempfindlichkeit macht ihn, wie schon erwähnt, ungeeignet zu quantitativen Feststellungen der Saturation, erhöht aber gerade seinen Werth als qualitatives, Zustandsänderungen, Bindungswechsel signalisirendes Instrument. Wenn daher dieser Dispersionsausdruck bei wachsender Temperatur unverändert bleibt, so ist es sicher, dass die Structur der fraglichen Verbindung keine Aenderung erleidet. Eine solche wird sich dagegen durch ein starkes Anwachsen oder Abfallen der Dispersions-

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

werthe in Fällen der Enolisirung, resp. Ketisirung documentiren müssen, da die Aethylenbindung ein viel grösseres Dispersionsvermögen besitzt, als die Carbonylbindung. Wir werden im Folgenden sehen, wie durch diese Benutzung der Dispersion, unter gleichzeitiger Heranziehung beider Refractionsausdrücke, durch Temperaturänderung erfolgende Bindungswechsel nachgewiesen werden können.

Man darf, wie schon aus dem vorstehenden zu erkennen, von der physikalisch-chemischen Forschung auch näheren Aufschluss über das eigentliche Wesen, den Begriff der Tautomerie erwarten, und die bisherigen Untersuchungen sind auch nach dieser Richtung nicht fruchtlos gewesen.

Die vorliegenden Studien hätten nicht entfernt in dem erreichten Maasse durchgeführt werden können, ohne die freundliche Mitwirkung synthetisch auf diesem Gebiete thätiger Fachgenossen. Den Herren L. Claisen, A. Michael und H. von Pechmann bin ich daher für das meinen Bestrebungen entgegengebrachte Interesse und die Ueberlassung kostbaren Untersuchungsmaterials zu grossem Danke verpflichtet.

II. Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials nach Herkunft und Darstellungsverfahren.

In diesem Abschnitte gebe ich zunächst eine Zusammenstellung des zur Bearbeitung gekommenen Beobachtungsmaterials nach Herkunft und Darstellungsverfahren. Die betreffenden Körper sind, um ihre Auffindung zu erleichtern, ebenso wie in den angefügten Tafeln, nach wachsendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte geordnet.

1. Pyrotraubensäure, $C_3H_4O_3$.

Wurde aus einem von Kahlbaum bezogenen Präpate rein dargestellt. Die Brenztraubensäure polymerisirt sich fortgesetzt beim Aufbewahren und kann auch nicht ohne Polymerisation bei Luftdruck destillirt werden. Dagegen ist sie im Vacuum ohne jede Veränderung flüchtig und kann auf diesem

Wege auch aus einem stark polymerisirten Produkte leicht rein abgeschieden werden. Das zur Verwendung gekommene, wiederholt im Vacuum fractionirte Präparat war schliesslich unter 16 Mm. Druck zwischen 70°—70,5° übergegangen, war nahezu ganz farblos und wurde ohne Verzug zu den physikalischen Bestimmungen benutzt.

2. Diacetyl, $C_4H_6O_2$.

Dieses Präparat, einige Kubikcentimeter, verdanke ich Herrn von Pechmann. Es kam ohne Weiteres zur Untersuchung.

3. Acetylaceton, $C_5H_8O_2$.

Eine reichliche Menge dieses Körpers wurde mir von Hrn. Claisen zur Verfügung gestellt. Die farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt zu 138°—139° angegeben war, wurde nochmals fractionirt und der unter 755 Mm. Druck zwischen 138°—138,5° (F. i. D.) übergegangene Hauptantheil zu den Messungen verwandt.

Die Brechungsindices wie die Dichte wurden bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt: 16,7°, 42,7° und 72,4°. Nach Verlauf von ca. 3 Stunden wurde die optische Untersuchung der erkalteten Substanz bei 18,1° wiederholt und das specifische Gewicht bei derselben Temperatur auch an einer frischen, nicht erhitzten Probe des Körpers bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Proben zeigten sich für gleiche Temperatur als innerhalb der Fehlergrenzen identisch, wodurch erwiesen wurde, dass eine Aenderung der Substanz durch das Erhitzen, namentlich eine bleibende Umlagerung in eine tautomere Form, für das Temperaturintervall der Versuche, nicht stattfindet.

4. Acetylpropionyl, $C_5H_8O_2$.

Auch von dieser, etwas schwächer als das Diacetyl goldgelb gefärbten Substanz waren mir 3—4 Ccm. von Hrn. von Pechmann überlassen worden, welche ohne Weiteres zur Verwendung kamen.

5. Acetessigsaures Methyl, $C_5H_8O_3$.

Von Kahlbaum bezogenes Präparat, wurde nach dem Trocknen sorgfältig im Vacuum fractionirt. Die unter 12 Mm. Druck bei 73°—74° übergehende Hauptportion diente zu den Messungen. Unter Luftdruck ist auch dieser, wie alle Acetessigester, nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar. Bei 759,5 Mm. wurde der Siedepunkt des gereinigten Präparates zu 168,9° bis 169,9° gefunden (F. i. D.).

6. Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$.

Ungefähr 100 Grm. von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning bezogener krystallisirter Säure wurden zunächst durch Ausfrieren und Absaugen im Vacuum mittelst des von mir angegebenen Apparates[1]) von dem anhaftenden Flüssigen möglichst befreit und alsdann im Vacuum fünf Mal fractionirt. Der grösste Theil destillirte schliesslich unter 14 Mm. Druck bei 154° ganz constant. Der Siedepunkt unter Luftdruck ist, mit früheren Angaben übereinstimmend, nicht genau feststellbar, da die Substanz stets unter Bräunung partiell zersetzt wird. Es wurde der Siedepunkt ungefähr bei 241° unter 748 Mm. gefunden. Die durch Vacuumdestillation gewonnene, strahlig krystallisirte, schneeweisse Masse erstarrte, wenn geschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur in der Ruhe auch bei Tage langem Stehen nicht, sofort aber beim Eintauchen in Eiswasser. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes im Capillarrohr erwies sich wegen der ausserordentlichen Hygroskopicität der Säure schwer ausführbar und ich begnügte mich daher mit einer annähernden Feststellung durch Eintauchen eines Thermometers, wobei der Schmelzpunkt zu 37,2°, der Erstarrungspunkt bei ungefähr 28,7° gefunden wurde. Tollens[2]) fand den Schmelzpunkt schwankend zwischen 30° und 33,5°. Die geschmolzene Lävulinsäure zeichnet sich durch ihre grosse Zähflüssigkeit aus, welche diejenige concentrirter Schwefelsäure noch übertrifft.

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. **22**, 236 (1889), **23**, 1460 (1890).
[2]) Ann. Chem. **206**, 209 (1881).

7. neutr. Malonsaures Methyl, $C_5H_8O_4$.

Von Kahlbaum bezogenes Präparat, wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat im Vacuum fractionirt. Bei 13 Mm. Druck Siedepunkt 84°, bei 741,5 Mm. 181° (F. i. D.).

8. Diäthylketon, $C_5H_{10}O$.

Präparat von Kahlbaum, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Siedepunkt 101°—101,5° unter 747 Mm.

9. Acetonylaceton, $C_6H_{10}O_2$.

Ein Präparat meiner Sammlung, von Dr. Traumann aus Pyrotritarsäure dargestellt. Wurde vor der physikalischen Untersuchung nochmals im Vacuum fractionirt. Siedepunkt 79°—80° unter 15 Mm.

10. neutr. Bernsteinsaures Methyl, $C_6H_{10}O_4$.

Farblose, schön krystallisirte Substanz, von Hrn. F. Stohmann freundlichst zur Verfügung gestellt. Leicht im überschmolzenen Zustande zu erhalten und so untersucht.

11. β-Amino-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl (Paramidoacetessigester), $C_6H_{11}O_2N$.

Farblose, grosse, tafelförmige Krystalle, von Hrn. Claisen übersandt, aus Acetessigester und Ammoniak gewonnen. Siedepunkt 107,5° unter 11 Mm.

12. Acetonoxalsaures Aethyl, $C_7H_{10}O_4$.

Präparat von Claisen. Die unter 29—30 Mm. zwischen 126° und 127° übergegangene Substanz wurde unmittelbar vor der Benutzung nochmals im Vacuum rectificirt, wobei unter 16—17 Mm. der grösste Theil zwischen 111°—112° als sehr schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit überging.

13. Methylacetessigsaures Aethyl, $C_7H_{12}O_3$.

Aus 90 Grm. Acetessigester und der berechneten Menge Natriumalkoholat durch Hinzufügen von Jodmethyl (heftige

Reaction). Der in gewöhnlicher Weise abgeschiedene Ester erwies sich schwer zu reinigen und musste oftmals im Vacuum fractionirt werden, bis eine genügende Menge annähernd constant, zwischen 80° — 80,5° unter 14 Mm. Druck, siedender Substanz gewonnen wurde. Unter 743,2 Mm. destillirte dieser Antheil bei 180,8° (corr.). Nach meinen früheren Bestimmungen[1]) liegt der Siedepunkt des gewöhnlichen acetessigsauren Aethyls bei 180,6° — 181,2° unter 754 Mm., nach Kahlbaum[2]) bei 73,9° unter 14,26 Mm. Das methylacetessigsaure Aethyl soll nach Geuther[3]) unter nicht näher angegebenem Luftdruck bei 186,8° destilliren. Mit Eisenchlorid lieferte das Präparat eine rein violette, nicht blaue Färbung, wie von Geuther für methylacetessigsaures Aethyl angegeben wird. Der gefundene Siedepunkt, namentlich unter vermindertem Druck, scheint dafür zu sprechen, dass der offenbar beigemengte, niedriger siedende Antheil nicht aus acetessigsaurem Aethyl, sondern aus methylacetessigsaurem Methyl (Siedep. 177,4°[4]), mit $FeCl_3$ violett) besteht. Die weiter unten bei Nr. 14 mitgetheilten Erfahrungen bestätigen dies ebenso wie die Ergebnisse der spektrometrischen Untersuchungen.

14. Dimethylacetessigsaures Methyl, $C_7H_{12}O_3$.

I. Dieser bisher, wie es scheint, noch nicht dargestellte Ester wurde aus von Kahlbaum bezogenem und im Vacuum fractionirtem acetessigsaurem Methyl mittelst der berechneten Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodmethyl bereitet. Der Siedepunkt des im Vacuum fractionirten Produktes wurde unter 14 Mm. bei 74° gefunden, unter 754 Mm. ging das Präparat bei 172°—173° über, aber nicht ganz unzersetzt. Da für acetessigsaures Methyl der Siedepunkt unter Luftdruck zu 169°—170°, für methylacetessigsaures Methyl zu 177,4° angegeben wird, so läge für dimethylacetessigsaures Methyl der Siedepunkt auffallender Weise in der Mitte. Dieselbe Anomalie findet man indessen auch bei den Aethylestern, es

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. **203**, 26 (1880).
[2]) Georg W. A. Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck S. 93.
[3]) A. Geuther, JB. **1865**, 303.
[4]) R. Brandes, a. a. O. **1866**, 306.

siedet nämlich unter Luftdruck acetessigsaures Aethyl bei ca. 181°, methylacetessigsaures Aethyl bei 186,8°[1]) und dimethylacetessigsaures Aethyl bei 184°.[2])

II. Ein zweites Präparat dieses Körpers wurde durch einen Zufall erhalten, bei dem Versuche nämlich, dimethylacetessigsaures Aethyl darzustellen. Gewöhnliches acetessigsaures Aethyl (rein und im Vacuum fractionirt) war mit einem Ueberschuss von alkoholischem Natriumäthylat vermischt worden, und zu diesem Gemenge wurde Jodmethyl im Ueberschuss und ohne zu kühlen so lange zugefügt, bis neutrale Reaction eintrat. Nach Beendigung der äusserst heftigen Reaction wurde der in üblicher Weise abgeschiedene und getrocknete Ester im Vacuum wiederholt fractionirt, wobei der Hauptantheil unter 12 Mm. bei 72°, unter 759,5 Mm. bei 175,6° (corr.) überging. Das Produkt gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Schon der beobachtete Siedepunkt, im Vacuum wie unter Luftdruck, deutet darauf hin, dass dieses Präparat aus dimethylacetessigsaurem Methylester (Siedepunkt 74° B. 14 Mm., 172°—173° B. 754 Mm.) und nicht aus Aethylester (für welchen der Siedepunkt von Frankland und Duppa zu 184° angegeben wird) besteht. Die optische Untersuchung machte diese Annahme zur Gewissheit. Durch die zufälligen Umstände der Darstellung (sehr heftige, nicht gemässigte Reaction) war also der Aethylester der Acetessigsäure zuerst verseift, dann in den Methylester und weiter in die einfach und zweifach methylirten Substitutionsprodukte verwandelt worden, oder möglicher Weise war auch zuerst die Methylirung am Kohlenstoff erfolgt und das dimethylacetessigsaure Aethyl alsdann verseift und in Methylester verwandelt worden. Dimethylacetessigsaures Aethyl lässt sich demnach ebenso wie methylacetessigsaures Aethyl nur dann rein darstellen, wenn das Jodmethyl allmählich und unter sorgfältiger Kühlung einwirkt (vergl. Nr. 13).

15. neutr. Malonsaures Aethyl, $C_7H_{12}O_4$.

Ein Präparat meiner Sammlung wurde vor der physikalischen Anwendung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum

[1]) A. Geuther, JB. 1865, 303.
[2]) Frankland u. Duppa, Ann. Chem. 138, 328 (1865).

fractionirt. Der grösste Theil war bei 97°—97,5° unter 13 Mm. übergegangen und siedete bei 197° (F. i. D.) unter 756,6 Mm.

16. neutr. Chlormalonsaures Aethyl, $C_7H_{11}O_4Cl$.

Präparat meiner Sammlung, getrocknet und im Vacuum fractionirt. Siedep. 118°—119°, B. 16 Mm.; 222° (corr.), B. 759,5 Mm., den Angaben entsprechend. Unter Luftdruck theilweise Zersetzung.

17. Dipropylketon, $C_7H_{14}O$.

Von Kahlbaum bezogen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Siedep. 143°—144° (F. i. D.), B. 747 Mm.

18. o.Xylol, C_8H_{10}.

Es wurden zwei aus verschiedenen Quellen bezogene Präparate untersucht.

I. Ca. 100 Grm., von Langfeld u. Reuter in Rostock, wurden über Natrium getrocknet und fractionirt, wobei fast alles zwischen 143°—144°, B. 751,9 Mm., überging.

II. Von Kahlbaum; mit Natrium gekocht und im Vacuum fractionirt. Siedep. 48°—48,5°, B. 23 Mm., 142° bis 143°, B. 746,8 Mm. Ein erheblicher Theil ging bei höherer Temperatur über.

19. p.Xylol, C_8H_{10}.

Von Langfeld u. Reuter bezogen und mit Natrium behandelt. Hauptantheil Siedep. 137°—138°, B. 749,1 Mm.

20. Acetophenon, C_8H_8O.

Präparat meiner Sammlung, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Siedep. 94,5°, B. 20 Mm., 201° bis 202° (F. i. D.) B. 748,5 Mm. Ganz farblos.

21. Aethylidenacetessigsaures Aethyl, $C_8H_{12}O_3$.

Von Hrn. Claisen zur Verfügung gestellt, aus Aldehyd und Acetessigester erhalten. Die schwach gelbliche Flüssigkeit vom angegebenen Siedep. 113°—114°, B. 23—25 Mm., wurde nochmals im Vacuum fractionirt. Siedep. 100°—100,5°, B. 12 Mm. Unter 757,5 Mm. siedet der Körper unter Zersetzung bei 207°—208° (F. i. D.)

22. neutr. Oxalessigsaures Aethyl, $C_8H_{12}O_5$.

Von Kahlbaum bezogen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Siedep. 125°—126°, B. 14 Mm.

23. Aethylacetessigsaures Aethyl, $C_8H_{14}O_3$.

Aus im Vacuum fractionirtem, reinem Acetessigester, der berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylats und Jodäthyl gewonnen. Von gleichzeitig entstehendem diäthylirten Produkt und zurückgebildetem Acetessigester durch sechsmaliges Fractioniren im Vacuum getrennt. Siedepunkt der trocknen Substanz 94°—95°, B. 16 Mm. Unter 759,5 Mm. siedet der Körper bei 193,2°—195,2° unter partieller Zersetzung. Mit Eisenchlorid violette Färbung.

24. neutr. Bernsteinsaures Aethyl, $C_8H_{14}O_4$.

Präparat meiner Sammlung. Mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Siedep. 104,5°—105°, B. 14 Mm., 214° (F. i. D.), B. 752 Mm.

25. Pseudocumol, C_9H_{12}.

Von Langfeld u. Reuter in Rostock bezogen, mit Natrium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Siedep. 74°, B. 28 Mm., 165°—166° (F. i. D.), B. 749,2 Mm.

26. Pyrotritarsaures Aethyl, $C_9H_{12}O_3$.

Präparat meiner Sammlung, von Dr. Traumann aus Monochloraceton und Acetessigester dargestellt, 2 Grm., bräunliches Oel, im Vacuum frisch fractionirt, wobei alles innerhalb 2° überging, die Hälfte bei 110°—111°, B. 26 Mm., schwach gelbstichig. Sofort untersucht.

27. Allylacetessigsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_3$.

Wurde aus im Vacuum fractionirtem Acetessigester wie folgt dargestellt. Da die Einwirkung von Allylbromid, und noch mehr von Jodid, auf eine Mischung von Acetessigester und Natriumalkoholat eine äusserst heftige ist (wie auch schon C. Wolff[1]) bemerkte), so wurde nach den bei der Methylirung gemachten Erfahrungen, um Verseifung des Acetessigesters zu

[1]) C. Wolff, Ann. Chem. **201**, 46 (1880).

vermeiden, die Alkylirung in der Weise abgeändert, dass zu dem Gemisch von 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Allylbromid die berechnete Menge des Alkoholates allmählich zugefügt wurde. Die Reaction verläuft dann sehr glatt und man erhält leicht ein tadellos reines Präparat. Siedep. 102,5°, B. 12 Mm., nicht ganz unzersetzt unter 759,5 Mm. bei 205° bis 206° (F. i. D.). Mit Eisenchlorid violett.

28. β-Oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl (Carbäthoxylacetessigester), $C_9H_{14}O_5$.

Dieser Körper, in der Discussion der Frage der Desmotropie eine wichtige Rolle spielend, wurde einer besonders eingehenden Untersuchung unterworfen, indem die Bestimmungen bei verschiedenen Präparaten und Temperaturen vorgenommen wurden.

I. Präparat, von Hrn. Claisen in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt, aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester gewonnen. Siedep. 136° unter 13 Mm. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Röthung, nur Gelbfärbung, also Acetessigester oder Acetylmalonsäureester kaum in Spuren enthaltend. Wurde bei 21,1° volumetrisch und spectrometrisch untersucht.

II. Das eben erwähnte Präparat wurde unmittelbar nach der physikalischen Untersuchung nochmals im Vacuum fractionirt, unter 26 Mm., wobei alles innerhalb 2° überging, Vorlauf und Nachlauf bildeten zusammen nur wenige Tropfen, alles Uebrige destillirte constant bei 148°. Die Hauptfraction lieferte mit Eisenchlorid keine Spur von Färbung, ebenso der Nachlauf, der Vorlauf spurweise Röthung. Die physikalischen Messungen geschahen ohne Verzug, und zwar bei 23,9°, 48,5° und 70,8°. Nach beendigter Untersuchung gab eine Probe mit Eisenchlorid keine Färbung, eine Veränderung durch das längere Zeit fortgesetzte Erhitzen hatte somit nicht stattgefunden. Die Constanten ergaben sich mit denjenigen des Präparates I für gleiche Temperatur als identisch.

III. Von Hrn. A. Michael übersandtes, ebenfalls aus Natracetessigester und Chlorkohlensäureester dargestelltes Präparat, ohne Angabe des Siedepunktes. Wurde bei 15,6° ohne Weiteres untersucht.

IV. Gleichfalls von Hrn. Michael überlassenes, mit Salpetersäure behandeltes Präparat, wodurch angeblich nach Nef eine Verunreinigung des Carbäthoxylacetessigesters entfernt werden soll. Die Messungen geschahen bei 15,6° und die sämmtlichen physikalischen Constanten erwiesen sich als mit denjenigen des vorigen und auch mit denen der Claisen'schen Präparate als innerhalb der Versuchsfehler identisch für gleiche Temperatur.

29. neutr. Acetondicarbonsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_5$.

Dieser interessante, von Hrn. v. Pechmann entdeckte und mir zur Untersuchung übergebene Körper ist bereits von Perkin[1]) in Bezug auf magnetische Rotation bearbeitet worden. Dieses nämliche Präparat, schwach gelblich gefärbt, angegebener Siedepunkt 165° unter 38 Mm., wurde nochmals im Vacuum fractionirt, wobei ungefähr $^2/_3$ unter 35 Mm. bei 163,5°—164,5° als absolut farblose Flüssigkeit überging, die ohne Aufenthalt zur Untersuchung kam.

30. neutr. Acetylmalonsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_5$.

Das mir ebenfalls von Hrn. v. Pechmann zur Verfügung gestellte Präparat, bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester[2]) erhalten, nur ca. 4 Ccm. gelblicher Flüssigkeit, wurde im Vacuum mehrfach fractionirt, wobei schliesslich der Hauptantheil ganz farblos zwischen 125°—129° überging. Eine engere Begrenzung des Siedepunktes liess die geringe Menge des Materials nicht zu. Der Druck war durch ein Versehen zu notiren versäumt worden, er wird wahrscheinlich ungefähr 25 Mm. betragen haben.[3])

31. Benzoylameisensaures Aethyl, $C_{10}H_{10}O_3$.

Präparat meiner Sammlung, von Herrn Claisen herrührend. Ca. 1,5 Ccm. gelblichen Produktes lieferten beim

---

[1]) W. H. Perkin, Chem. Soc. 1892, S. 812, 839.

[2]) E. Lang, Ber. 20, 1325 (1887); A. Michael, dies. Journ. [2] 37, 473 (1888); Am. Chem. J. 14, 495 (1892).

[3]) Arthur Michael, Am. Chem. J. 14, 495 (1892) giebt den Siedepunkt zu 120° unter 17 Mm. an. Die von mir im Vacuum bestimmten Siedepunkte sind stets höher als die von Michael angegebenen, was vermuthlich von der verschiedenen Art der Erhitzung (im Oelbad nach Michael, im Luftbad nach Brühl) herrührt.

Fractioniren im Vacuum 1 Ccm. nahezu ganz farblosen, unter 26 Mm. zwischen 151°—152° übergegangenen Oeles.

32. Phenylessigsaures Aethyl, $C_{10}H_{12}O_2$.

Präparat meiner Sammlung. Die in reichlicher Menge zur Verfügung stehende Substanz wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt, wobei der grösste Theil bei 120°, B. 24 Mm., ganz farblos überging. Unter 753,2 Mm. destillirte der Körper constant bei 220° (F. i. D.).

33. α-Methyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl (Carbäthoxylmethylacetessigester), $C_{10}H_{16}O_5$.

Präparat von Hrn. A. Michael, dargestellt aus Natriummethylacetessigester und Chlorkohlensäureester[1]), Siedep. 137°, B. 20 Mm. Farblose Flüssigkeit.

34. Diäthylacetessigsaures Aethyl, $C_{10}H_{18}O_3$.

Der bei der Darstellung von Aethylacetessigester (s. oben) über 95° (B. 16 Mm.) siedende Antheil wurde durch Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl und Natriumäthylatlösung, zuletzt im Wasserbade, erschöpfend äthylirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde zur Entfernung etwaiger Reste von Acetessigester und Aethylacetessigester nach Hinzufügen von flüchtigem Ligroïn anhaltend mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis eine Probe des Extracts auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ungetrübt blieb. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Ligroïns wurde drei Mal im Vacuum fractionirt und so ein farbloses Oel erhalten, welches unter 14 Mm. bei 105°, unter 746,9 Mm. bei 214,6° (corr.) destillirte. Mit Eisenchlorid lieferte das Produkt keine Färbung.

Bemerkt mag noch werden, dass, während die Einwirkung von Jodmethyl auf alkoholische Natracetessigesterlösung äusserst stürmisch verläuft, und, wie oben erwähnt, ohne Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln zur partiellen Umwandlung des Aethylesters in Methylester führt, die Reaction mit Jodäthyl ganz ruhig und allmählich von Statten geht.

---

[1]) A. Michael, a. a. O. S. 511.

35. neutr. Diacetylmalonsaures Aethyl, $C_{11}H_{16}O_6$.

Von Hrn. v. Pechmannn übersandtes Präparat, aus Natriummalonsäureester und Chloracetyl dargestellt. Ca. 8 Ccm. schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Im Vacuum mehrfach fractionirt, wurde der Hauptantheil farblos und unter 27 Mm. bei 171°—172° siedend erhalten.[1])

36. neutr. Acetyl-äthyl-malonsaures Aethyl, $C_{11}H_{18}O_5$.

Von Hrn. Michael übersandtes Präparat. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt (Michael) 137° unter 20 Mm. Gewonnen aus Acetylchlorid und Natriumäthylmalonsäureester.

37. α-Aethyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl (Carbäthoxyläthylacetessigester), $C_{11}H_{18}O_5$.

Dieser, dem vorigen isomere Körper wurde mir gleichfalls von Hrn. Michael zur Untersuchung überlassen. Er war erhalten worden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumäthylacetessigester.[2]) Angegebener Siedepunkt 146° unter 20 Mm. Farblose Flüssigkeit.

38. Benzoylformylessigsaures Aethyl, $C_{12}H_{12}O_4$.

Von Hrn. v. Pechmann übersandtes Präparat, durch Benzoyliren von sog. Formylessigester (β-Oxyacrylsäureester) erhalten.[3]) Da eine reichliche Menge zur Verfügung stand, so wurde das Präparat vor der Untersuchung nochmals im Vacuum fractionirt. Siedep. 188°—188,5° unter 25 Mm., bei welcher Temperatur fast alles und ganz farblos überging.

39. Methylformylcampher (Methoxymethylencampher), $C_{12}H_{18}O_2$.

Das von Hrn. Claisen übersandte Präparat, eine schwach gelbliche, krystallinische Masse (aus Campher und Ameisen-

---

[1]) A. Michael, a. a. O. S. 498 giebt den Siedepunkt unter 17 Mm. zu 156° an, was für 27 Mm. etwa 166° wäre, also wieder merklich niedriger als meine Bestimmung.

[2]) A. Michael, a. a. O. S. 506.

[3]) H. v. Pechmann, Ber. 25, 1048 (1892).

säureester in Gegenwart von Natrium gewonnener Formylcampher, in gewöhnlicher Weise mit Natriumalkoholat und Jodmethyl methylirt), wurde im Vacuum fractionirt. Hauptantheil unter 12 Mm. bei 141° farblos übergehend und beim Abkühlen krystallinisch erstarrend. Die Substanz kann leicht im unterkühlten Zustande flüssig erhalten werden und wurde daher bei gewöhnlicher Temperatur (23,1°) und bei höherer (47,3°) untersucht.

40. Diallylacetessigsaures Aethyl, $C_{12}H_{18}O_3$.

Aus dem einfach allylirten Ester (s. oben), mit überschüssigem Allylbromid gemischt, unter allmählichem Zutropfen alkoholischen Natriumäthylats. Der getrocknete und im Vacuum fractionirte Ester destillirte bei 124°, B. 13 Mm., und bei 233°—235° (F. i. D.); B. 757,5 Mm. Keine Färbung mit Eisenchlorid.

41. Aethylformylcampher (Aethoxymethylencampher), $C_{13}H_{20}O_2$.

Ca. 15 Grm. Formylcampher (Oxymethylencampher), welchen ich Hrn. Claisen verdankte, wurden nach dessen Vorschrift[1]) mit Jodäthyl und Natriumalkoholat äthylirt. Das Produkt war gelb gefärbt und konnte durch Vacuumdestillation nicht farblos erhalten werden. Es erwies sich als jodhaltig und konnte durch längeres Kochen mit Quecksilber entjodet werden. Bei der darauf folgenden Vacuumfractionirung wurde ein nur schwach gelbstichiges Oel erhalten, welches unter 17 Mm. bei 147°—148°, unter 756,1 Mm. bei 268°—269° (F. i. D.) destillirte (nach Claisen Siedep. 266°—268° (uncorr.) unter Luftdruck).

42. Aethylcamphocarbonsaures Aethyl, $C_{15}H_{24}O_3$.

Dieser bisher noch nicht dargestellte Körper wurde erhalten aus camphocarbonsaurem Aethyl (nach dem früher von mir angegebenen Verfahren gewonnen[2])), gemischt mit überschüssigem Jodäthyl, durch Hinzutropfen von alkoholischer Natriumäthylatlösung und Erwärmung bis zum Eintritt neutraler

[1]) L. Claisen, Münchener Akad. Ber. 1890, 474.
[2]) J. W. Brühl, Ber. 24, 3384 ff. (1891).

Reaction. Die Einwirkung verläuft äusserst langsam und der in gewöhnlicher Weise abgeschiedene Ester ist sehr unrein. Erst nach 10maliger Fractionirung im Vacuum konnte ein constant siedendes Präparat erhalten werden, welches sich durch die optische Analyse als rein erwies. Vermuthlich wird bei der langen Einwirkung des Alkoholates ein Theil des Camphocarbonsäureesters bis zu Campher verseift, vielleicht auch Aethylcampher und Borneol gebildet, deren Entfernung eine so mühsame Fractionirung erfordert. Die Ersetzung des Natriumalkoholates durch metallisches Natrium würde wahrscheinlich vortheilhafter sein.[1])

Das äthylcamphocarbonsaure Aethyl,

$$C_{10}H_{14}(C_2H_5)O.CO_2C_2H_5,$$

bildet ein farbloses, viscoses Oel, welches unter 15 Mm. unzersetzt bei 164°—165° siedet. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren wird der Ester zuerst zu der entsprechenden Säure und dann weiter zu Aethylcampher verseift, welcher mit dem nach Baubigny aus Natriumcampher und Jodäthyl erhaltenen Körper identisch zu sein scheint.

III. Tafeln, nebst Erläuterung.

Im Folgenden sind die physikalischen Bestimmungen der vorher angeführten Präparate, mit Ausnahme der bereits oben mitgetheilten Siedepunkte und Schmelzpunkte, tabellarisch zusammengestellt. (Siehe S. 140 f.)

Tafeln A. Bei den Namen der Körper in Spalte 1 bedeutet das Präfix „*n*“ neutral. Die zweite Colonne enthält die empirische Formel, die dritte das Molekulargewicht *P*, die vierte die Dichte d_4^{20} bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° und das Vacuum. Die nächste Spalte enthält die Dichte d_4^t, d. h. bei der daneben angegebenen Temperatur t^0, bei welcher die Brechungsindices gemessen wurden. Zur Ermittlung der specifischen und molekularen Refractions- und Dispersionswerthe, welche in den Tafeln B verzeichnet stehen, sind natürlich diese

---

[1]) Camphocarbonsaures Aethyl, mit Natrium behandelt, liefert mit Chlorkohlensäureester leicht ein reines Umsetzungsprodukt. Vergl. J. W. Brühl, Ber. 24, 3391.

Dichten d_4^t benutzt worden. Sie sind alle unmittelbar gemessen, während die Dichte d_4^{20} in der Regel aus der bei der jeweiligen Lufttemperatur bestimmten Dichte interpolirt wurde. Als Dilatationscoëfficient ist einfach der Durchschnittswerth 0,001 für 1° angenommen worden, genügend, um das Volumgewicht d_4^{20} bis auf eine oder zwei Einheiten der letzten Decimale genau festzustellen, da die Lufttemperatur stets nur um wenige Grade von 20 entfernt war. Die übrigen Spalten der Tafeln A enthalten die Brechungsindices n bei t^0 für die bezeichneten Strahlen. In allen denjenigen Fällen, in welchen der Werth für H_β fehlt, sind die Bestimmungen mittelst des Totalreflectometers von Pulfrich ausgeführt worden, und zwar für Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht. Der Brechungsindex für H_α wurde alsdann in der üblichen Weise aus den Messungen für die beiderseitigen Nachbarstrahlen Li und Na nach Cauchy interpolirt, mit bekannter, sehr befriedigender Annäherung. Zur Extrapolation von H_γ wurde nach früher von mir angegebenem Verfahren[1]) eine spektrometrisch ähnliche und im ganzen sichtbaren Strahlungsumfange durchmessene Substanz verglichen, oder, bei erheblich verschiedener Dispersion, mehrere derartige Beobachtungsreihen bis zu annähernd gleicher Dispersion combinirt. Man erhält auf diesem Wege freilich immer nur Näherungswerthe für H_γ, wenn auch erheblich bessere als nach Cauchy's Formel extrapolirte. Da die Dispersion aber, wie schon erwähnt, immer nur als qualitatives Hilfsmittel von Werth ist, so genügt die erreichte Genauigkeit von H_γ vollkommen zur angenäherten Bestimmung der specifischen und molekularen Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, resp. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$.

Tafeln B. Dieselben enthalten wieder neben dem Namen die empirische Formel, dann in der dritten Spalte das Molekularvolumen bei 20°, $\frac{P}{d_4^{20}}$, und in einigen Fällen noch bei einer anderen Temperatur, weiter die Beobachtungstemperatur t^0 für die in den folgenden Spalten angegebenen Werthe der specifischen und molekularen Refraction $\mathfrak{N}_\alpha$ und $\mathfrak{N}_{Na}$, $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und der entsprechenden Dispersionsconstanten $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, resp. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$.

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. 24, 2452, 3721 (1891).

Tafel A.

Nr.			P	d_4^{20}
1.	Pyrotraubensäure	$C_3H_4O_3$	88	1,2621
2.	Diacetyl	$C_4H_6O_2$	86	0,9793
3.	Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	100	0,9745
	do. nach dem Erhitzen auf 72°	„	„	0,9750
	do.	„	„	—
	do.	„	„	—
4.	Acetylpropionyl	$C_5H_8O_2$	100	0,9555
5.	Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O_3$	116	1,0765
6.	Lävulinsäure	$C_5H_8O_3$	116	1,1395
7.	n. Malonsaures Methyl	$C_5H_8O_4$	132	1,1544
8.	Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	86	0,8150
9.	Acetonylaceton	$C_6H_{10}O_2$	114	0,9804
	do.			$d_4^{34,1}$
10.	n. Bernsteinsaures Methyl	$C_6H_{10}O_4$	146	1,1185
11.	β-Amino-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_6H_{11}O_2N$	129	1,0220
12.	Acetonoxalsaures Aethyl	$C_7H_{10}O_4$	158	1,1251
13.	Methylacetessigsaures Aethyl	$C_7H_{12}O_3$	144	1,0191
14.	Dimethylacetessigsaures Methyl I	$C_7H_{12}O_3$	144	0,9991
	do. II	„	„	1,0024
15.	n. Malonsaures Aethyl	$C_7H_{12}O_4$	160	1,0553
16.	n. Chlormalonsaures Aethyl	$C_7H_{11}O_4Cl$	194,5	1,2040
17.	Dipropylketon	$C_7H_{14}O$	114	0,8177
18.	o. Xylol I	C_8H_{10}	106	0,8800
	do II	„	„	0,8800
19.	p. Xylol	C_8H_{10}	106	0,8631
20.	Acetophenon	C_8H_8O	120	1,0272
21.	Aethylidenacetessigsaures Aethyl	$C_8H_{12}O_3$	156	1,0234
22.	n. Oxalessigsaures Aethyl	$C_8H_{12}O_5$	188	1,1681
23.	Aethylacetessigsaures Aethyl	$C_8H_{14}O_3$	158	0,9856
24.	n. Bernsteinsaures Aethyl	$C_8H_{14}O_4$	174	1,0436

A.

d_4^t	$t°$	Brechungsindices n bei der Temperatur $t°$						Nr.
		Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	
1,2668	15,3	1,42725	1,42768	1,43025	1,43294	—	1,44110	1.
0,9808	18,5	1,39066	1,39105	1,39331	1,39578	1,39897	1,40317[1])	2.
0,9778	16,7	1,44845	1,44927	1,45409	1,45970	—	1,47753	3.
0,9769	18,1	1,44756	1,44837	1,45314	1,45876	—	1,47651	
0,9519	42,7	1,44025	1,44102	1,44557	1,45093	—	1,46764	
0,9226	72,4	1,42970	1,43046	1,43497	1,43986	—	1,45572	
0,9565	19,0	1,39881	1,39918	1,40135	1,40388	—	1,41134	4.
1,0783	18,2	1,41686	1,41726	1,41964	1,42226	—	1,43072	5.
1,1425	17,0	1,44006	1,44050	1,44289	1,44550	1,44865	1,45330	6.
1,1571	17,3	1,41243	1,41284	1,41490	1,41723	1,41791	1,42420	7.
0,8159	19,1	1,39031	1,39063	1,39265	1,39488	1,39759	1,40164	8.
0,9834 =0,9197	17,0	1,42128	1,42167	1,42395	1,42649	—	1,43431	9.
1,1202	18,3	1,41740	1,41774	1,41976	1,42200	—	1,42868	10.
1,0200	22,0	1,49202	1,49309	1,49882	1,50559	1,51453	1,52940	11.
1,1275	17,6	1,46888	1,46976	1,47498	1,48119	—	1,50054	12.
1,0238	15,3	1,41910	1,41949	1,42178	1,42428	—	1,43197	13.
1,0045	14,6	1,42113	1,42150	1,42370	1,42612	—	1,43344	14.
1,0039	18,5	1,41887	1,41925	1,42150	1,42392	—	1,43143	
1,0587	16,6	1,41341	1,41377	1,41589	1,41822	—	1,42520	15.
1,2047	19,3	1,43260	1,43299	1,43527	1,43783	—	1,44568	16.
0,8160	21,7	1,40485	1,40521	1,40732	1,40960	—	1,41650	17.
0,8784	21,6	1,49941	1,50021	1,50463	1,50971	1,51602	1,52578	18.
0,8755	24,5	1,49774	1,49849	1,50294	1,50802	—	1,52406	
0,8577	25,4	1,48875	1,48949	1,49389	1,49893	—	1,51481	19.
1,0277	19,6	1,52784	1,52876	1,53418	1,54045	—	1,56027	20.
1,0260	17,4	1,44885	1,44939	1,45259	1,45612	—	1,46721	21.
1,1715	16,6	1,45257	1,45309	1,45614	1,45950	—	1,46993	22.
0,9869	18,7	1,41990	1,42027	1,42256	1,42505	1,42812	1,43270	23.
1,0490	14,6	1,42000	1,42036	1,42249	1,42480	—	1,43177	24.

[1]) Extrapolirt.

Tafel A.

Nr.			P	d_4^{20}	d_4^t (Forts
25.	Pseudocumol	C_9H_{12}	120	0,8763	0,87
26.	Pyrotritarsaures Aethyl	$C_9H_{12}O_3$	168	1,0509	1,04
27.	Allylacetessgisaures Aethyl	$C_9H_{14}O_3$	170	0,9898	0,99
28.	β-Oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl I	$C_9H_{14}O_5$	202	1,0929	1,09
	do. II	„	„	1,0929	1,08
	do. II	„	„	—	1,06
	do. II	„	„	—	1,04
	do. III	„	„	1,0926	1,09
	do. IV	„	„	1,0930	1,09
29.	n. Acetondicarbonsaures Aethyl	$C_9H_{14}O_5$	202	1,1107	1,10
30.	n. Acetylmalonsaures Aethyl	$C_9H_{14}O_5$	202	1,0894	1,08
31.	Benzoylameisensaures Aethyl	$C_{10}H_{10}O_3$	178	1,1273	1,1
32.	Phenylessigsaures Aethyl	$C_{10}H_{12}O_2$	164	1,0333	1,0
33.	α-Methyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_{10}H_{16}O_5$	216	1,0775	1,0
34.	Diäthylacetessigsaures Aethyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	0,9682	0,9
35.	n. Diacetylmalonsaures Aethyl	$C_{11}H_{16}O_6$	244	1,1126	1,1
36.	n. Acetyläthylmalonsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O_5$	230	1,0532	1,0
37.	α-Aethyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O_5$	230	1,0559	1,0
38.	Benzoylformylessigsaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	220	1,1449	1,1
39.	Methylformylcampher	$C_{12}H_{18}O_2$	194	1,0245	1,0
	do.	„	„	—	1,0
40.	Diallylacetessigsaures Aethyl	$C_{13}H_{18}O_3$	210	0,9797	0,9
41.	Aethylformylcampher	$C_{13}H_{20}O_2$	208	1,0057	1,0
42.	Aethylcamphocarbonsaures Aethyl	$C_{15}H_{24}O_3$	252	1,0428	1,0

(Fortsetzung.)

d_4^t	$t°$	Brechungsindices n bei der Temperatur $t°$						Nr.
		Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	
0,8747	21,6	1,49927	1,50001	1,50441	1,50932	—	1,52501	25.
1,0478	23,1	1,46443	1,46504	1,46862	1,47263	—	1,48541	26.
0,9922	17,6	1,43556	1,43602	1,43875	1,44152	—	1,45031	27.
1,0918	21,1	1,43904	1,43953	1,44241	1,44560	—	—	28.
1,0890	23,9	1,43760	1,43808	1,44097	1,44420	1,44809	1,45414	
		K = 1,43487				H_δ = 1,45786		
1,0642	48,5	1,43220	1,43269	1,43556	1,43867	—	—	
1,0420	70,8	1,42725	1,42774	1,43056	1,43365	—	—	
1,0970	15,6	1,44111	1,44160	1,44446	1,44781	—	—	
1,0974	15,6	1,44093	1,44142	1,44436	1,44756	–	—	
1,1071	23,6	1,43487	1,43529	1,43775	1,44056	—	1,44936	29.
1,0834	26,0	1,43398	1,43447	1,43738	1,44068	—	1,45077	30.
1,1222	25,1	1,51283	1,51373	1,51904	1,52506	—	1,54458	31.
1,0348	18,5	1,49464	1,49530	1,49921	1,50359	—	1,51718	32.
1,0799	17,6	1,43785	1,43829	1,44091	1,44388	—	1,45308	33.
0,9712	17,0	1,43000	1,43037	1,43257	1,43505	—	1,44255	34.
1,1065	26,1	1,44379	1,44429	1,44724	1,45051	—	1,46063	35.
1,0518	21,4	1,42731	1,42771	1,42989	1,43240	1,43541	1,43983	36.
1,0579	18,0	1,44081	1,44127	1,44396	1,44691	—	1,45621	37.
1,1400	24,9	1,52463	1,52561	1,53134	1,53790	1,54631	1,55981	38.
1,0214	23,1	1,50051	1,50118	1,50513	1,50965	—	1,52376	39.
1,0015	47,3	1,49529	1,49596	1,49992	1,50434	—	1,51814	
0,9823	17,4	1,45377	1,45426	1,45716	1,46025	—	1,47001	40.
1,0036	17,9	1,49985	1,50062	1,50465	1,50737	1,51592	1,52473	41.
1,0440	18,8	1,47605	1,47650	1,47918	1,48212	—	1,49121	42.

Tafel B.

Nr.			$\frac{P}{d_4^{20}}$	t^0	
1.	Pyrotraubensäure	$C_3H_4O_3$	69,7	15,3	0,2
2.	Diacetyl	$C_4H_6O_2$	87,8	18,5	0,2
3.	Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	102,6	16,7	0,2
	do. nach dem Erhitzen auf 72°	„	102,6	18,1	0,2
	do.	„	$\frac{P}{d^{42,7}_4}$ 105,1	42,7	0,2
	do.	„	$\frac{P}{d^{72,4}_4}$ 108,4	72,4	0,2
4.	Acetylpropionyl	$C_5H_8O_2$	104,7	19,0	0,2
5.	Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O_3$	107,8	18,2	0,2
6.	Lävulinsäure	$C_5H_8O_3$	101,8	17,0	0,2
7.	n. Malonsaures Methyl	$C_5H_8O_4$	114,3	17,3	0,2
8.	Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	105,5	19,1	0,2
9.	Acetonylaceton	$C_6H_{10}O_2$	116,3	17,0	0,2
10.	n. Bernsteinsaures Methyl	$C_6H_{10}O_4$	130,5	18,3	0,2
11.	β-Amino-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl . .	$C_6H_{11}O_2N$	126,2	22,0	0,2
12.	Acetonoxalsaures Aethyl	$C_7H_{10}O_4$	140,4	17,6	0,2
13.	Methylacetessigsaures Aethyl	$C_7H_{12}O_3$	141,3	15,3	0,2
14.	Dimethylacetessigsaures Methyl I . .	$C_7H_{12}O_3$	144,1	14,6	0,2
	do. II . .	„	143,8	18,5	0,3
15.	n. Malonsaures Aethyl	$C_7H_{12}O_4$	151,6	16,6	0,2
16.	n. Chlormalonsaures Aethyl	$C_7H_{11}O_4Cl$	161,5	19,3	0,2
17.	Dipropylketon	$C_7H_{14}O$	139,4	21,7	0,3
18.	o. Xylol I.	C_8H_{10}	120,5	21,6	0,3
	do. II	„	120,5	24,5	0,3
19.	p. Xylol	C_8H_{10}	122,8	25,4	0,3
20.	Acetophenon	C_8H_8O	116,8	19,6	0,3
21.	Aethylidenacetessigsaures Aethyl . .	$C_8H_{12}O_3$	152,4	17,4	0,3
22.	n. Oxalessigsaures Aethyl	$C_8H_{12}O_5$	160,9	16,6	0,3
23.	Aethylacetessigsaures Aethyl	$C_8H_{14}O_3$	160,3	18,7	0,3
24.	n. Bernsteinsaures Aethyl	$C_8H_{14}O_4$	166,7	14,6	0,3

B.

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d\,{}^t_4} = \mathfrak{R}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d\,{}^t_4} = \mathfrak{M}$			Nr.
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
0,2030	0,2040	0,0055	17,86	17,95	0,49	1.
0,2423	0,2435	0,0066	20,84	20,94	0,56	2.
0,2745	0,2770	0,0147	27,45	27,70	1,47	3.
0,2742	0,2768	0,0148	27,42	27,68	1,48	
0,2774	0,2799	0,0144	27,74	27,99	1,44	
0,2802	0,2828	0,0143	28,02	28,28	1,43	
0,2530	0,2542	0,0068	25,30	25,42	0,68	4.
0,2333	0,2345	0,0066	27,07	27,20	0,76	5.
0,2309	0,2320	0,0058	26,79	26,91	0,67	6.
0,2154	0,2164	0,0052	28,44	28,56	0,68	7.
0,2910	0,2923	0,0072	25,02	25,14	0,62	8.
0,2582	0,2594	0,0068	29,44	29,58	0,77	9.
0,2248	0,2258	0,0052	32,82	32,96	0,76	10.
0,2854	0,2878	0,0172	36,81	37,12	2,22	11.
0,2473	0,2497	0,0138	39,08	39,45	2,17	12.
0,2469	0,2481	0,0064	35,55	35,72	0,93	13.
0,2527	0,2539	0,0063	36,39	36,56	0,90	14.
0,2517	0,2529	0,0064	36,27	36,44	0,92	
0,2359	0,2370	0,0057	37,75	37,92	0,91	15.
0,2157	0,2167	0,0055	41,96	42,15	1,07	16.
0,3005	0,3019	0,0074	34,26	34,41	0,83	17.
0,3350	0,3375	0,0143	35,51	35,77	1,52	18.
0,3351	0,3376	0,0144	35,52	35,79	1,53	
0,3368	0,3394	0,0147	35,70	35,97	1,56	19.
0,3000	0,3026	0,0148	36,00	36,31	1,77	20.
0,2616	0,2632	0,0089	40,81	41,06	1,39	21.
0,2308	0,2321	0,0073	43,38	43,63	1,39	22.
0,2566	0,2578	0,0066	40,54	40,73	1,04	23.
0,2414	0,2425	0,0057	42,01	42,19	0,99	24.

Tafel B.

Nr.			$\frac{P}{d_4^{20}}$	t^0
25.	Pseudocumol	C_9H_{12}	136,9	21,6
26.	Pyrotritarsaures Aethyl	$C_9H_{12}O_3$	159,9	23,1
27.	Allylacetessigsaures Aethyl	$C_9H_{14}O_3$	171,8	17,6
28.	β-Oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotons. Aethyl I	$C_9H_{14}O_5$	184,8	21,1
	do. II	„	184,8	23,9
	do. II	„	$\frac{P}{d_4^{48,5}}$ 189,8	48,5
	do. II	„	$\frac{P}{d_4^{70,8}}$ 193,9	70,8
	do. III	„	184,9	15,6
	do. IV	„	184,8	15,6
29.	n. Acetondicarbonsaures Aethyl. . .	$C_9H_{14}O_5$	181,9	23,6
30.	n. Acetylmalonsaures Aethyl	$C_9H_{14}O_5$	185,4	26,0
31.	Benzoylameisensaures Aethyl	$C_{10}H_{10}O_3$	157,9	25,1
32.	Phenylessigsaures Aethyl	$C_{10}H_{12}O_2$	158,7	18,5
33.	α-Methyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_{10}H_{16}O_5$	200,5	17,6
34.	Diäthylacetessigsaures Aethyl . . .	$C_{10}H_{18}O_3$	186	17,0
35.	n. Diacetylmalonsaures Aethyl . . .	$C_{11}H_{16}O_6$	219,3	26,1
36.	n. Acetyläthylmalonsaures Aethyl . .	$C_{11}H_{18}O_5$	218,4	21,4
37.	α-Aethyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O_5$	217,8	18,0
38.	Benzoylformylessigsaures Aethyl. . .	$C_{12}H_{12}O_4$	192,2	24,9
39.	Methylformylcampher	$C_{12}H_{18}O_2$	189,4	23,1
	do. . . .	„	$\frac{P}{d_4^{47,3}}$ 193,7	47,3
40.	Diallylacetessigsaures Aethyl. . . .	$C_{12}H_{18}O_3$	214,4	17,4
41.	Aethylformylcampher.	$C_{13}H_{20}O_2$	206,8	17,9
42.	Aethylcamphocarbonsaures Aethyl . .	$C_{15}H_{24}O_3$	241,7	18,8

IV. Stellungsisomerie.

In dem reichen Beobachtungsmateriale, welches in den vorgehenden Abschnitten zusammengestellt ist, befindet sich eine ganze Reihe unter einander und mit früher untersuchten

(Fortsetzung.)

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d\,t_4} = \mathfrak{R}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d\,t_4} = \mathfrak{M}$			Nr.
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
0,3363	0,3388	0,0141	40,35	40,65	1,69	25.
0,2639	0,2656	0,0098	44,33	44,62	1,66	26.
0,2635	0,2650	0,0075	44,80	45,04	1,27	27.
0,2412	0,2425	—	48,72	48,99	—	28.
0,2411	0,2425	0,0076	48,70	48,98	1,54	
0,2441	0,2455	—	49,30	49,59	—	
0,2468	0,2482	—	49,85	50,13	—	
0,2410	0,2424	—	48,68	48,96	—	
0,2408	0,2422	—	48,64	48,93	—	
0,2358	0,2370	0,0066	47,64	47,87	1,33	29.
0,2406	0,2420	0,0078	48,60	48,88	1,58	30.
0,2682	0,2705	0,0134	47,73	48,15	2,39	31.
0,2820	0,2838	0,0104	46,24	46,55	1,72	32.
0,2432	0,2445	0,0071	52,54	52,81	1,53	33.
0,2662	0,2674	0,0065	49,51	49,73	1,22	34.
0,2402	0,2416	0,0076	58,61	58,94	1,86	35.
0,2444	0,2455	0,0061	56,22	56,47	1,39	36.
0,2497	0,2511	0,0074	57,44	57,75	1,68	37.
0,2691	0,2715	0,0145	59,20	59,74	3,18	38.
0,2885	0,2904	0,0109	55,97	56,35	2,12	39.
0,2917	0,2936	0,0109	56,58	56,97	2,13	
0,2758	0,2773	0,0082	57,92	58,24	1,73	40.
0,2934	0,2954	0,0118	61,02	61,44	2,46	41.
0,2704	0,2717	0,0071	68,14	68,47	1,79	42.

Körpern isomerer Verbindungen. Wir wollen hier zunächst die Stellungsisomeren in Betracht ziehen.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Constanten für eine Anzahl solcher Körper. Bei Valeraldehyd (von Landolt bestimmt), den Estern der Methylbernsteinsäure, Oenanthaldehyd,

Tabelle 1.

		d_4^{20}	$\frac{P}{d_4^{20}}$
Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O\langle O''_2$	1,0765	107,8
Lävulinsäure	$C_5H_8O'O''_2$	1,1395	101,8
Diäthylketon	$C_5H_{10}O''$	0,8150	105,5
Valeraldehyd (iso-)	$C_5H_{10}O''$	0,7984	107,7
n. Bernsteinsaures Methyl	$C_6H_{10}O\langle_2O''_2$	1,1185	130,5
Methylbernsteinsaures o-Methyl	$C_6H_{10}O'O\langle O''_2$	1,1443	127,6
Methylacetessigsaures Aethyl	$C_7H_{12}O\langle O''_2$	1,0191	141,3
Dimethylacetessigsaures Methyl	$C_7H_{12}O\langle O''_2$	0,9991	144,1
n. Malonsaures Aethyl	$C_7H_{12}O\langle_2O''_2$	1,0553	151,6
n Methylbernsteinsaures Methyl	$C_7H_{12}O\langle_2O''_2$	1,0688	149,7
Methylbernsteinsaures o-Aethyl	$C_7H_{12}O'O\langle O''_2$	1,0984	145,7
Dipropylketon	$C_7H_{14}O''$	0,8177	139,4
Oenanthaldehyd	$C_7H_{14}O''$	0,8495	134,2
o. Xylol	$C_8H_{10}\vdash_3$	0,8800	120,5
m. Xylol	$C_8H_{10}\vdash_3$	0,8655	122,5
p. Xylol	$C_8H_{10}\vdash_3$	0,8631	122,8
Aethylbenzol	$C_8H_{10}\vdash_3$	0,8673	122,2
n. Bernsteinsaures Aethyl	$C_8H_{14}O\langle_2O''_2$	1,0436	166,7
n. Methylbernsteinsaures o-Aethyl-al-Methyl	$C_8H_{14}O\langle_2O''_2$	1,0323	168,6
Pseudocumol	$C_9H_{12}\vdash_3$	0,8763	136,9
Mesitylen	$C_9H_{12}\vdash_3$	0,8558	140,2

m. Xylol, Aethylbenzol und Mesitylen sind die Daten meinen früheren Abhandlungen [1]) entnommen.

Ueberblickt man zunächst in dieser Tab. 1 die mit d_4^{20} bezeichnete, die Dichte angebende Spalte, so zeigt sich, dass nur in einem vereinzelten Falle eine annähernde Gleichheit dieser Constante

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. **203**, 1 (1880), **235**, 1 (1886); Zeitschr. physik. Chem. **7**, 140 (1891); dies. Journ. [2] **47**, 274 (1893).

1.

t^0 für n, $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{M}$	n_{H_α}	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$	
		$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
18,2	1,41726	0,2333	0,0066	27,07	0,76
17,0	1,44050	0,2309	0,0058	26,79	0,67
19,1	1,39063	0,2910	0,0072	25,02	0,62
20,0	1,38614	0,2943	0,0076	25,31	0,65
18,3	1,41774	0,2248	0,0052	32,82	0,76
20,7	1,43006	0,2259	0,0054	32,98	0,80
15,3	1,41949	0,2469	0,0064	35,55.	0,93
14,6	1,42150	0,2527	0,0063	36,39	0,90
16,6	1,41377	0,2359	0,0057	37,75	0,91
19,6	1,41841	0,2359	0,0054	37,74	0,87
20,2	1,42899	0,2347	0,0056	37,56	0,89
21,7	1,40521	0,3005	0,0074	34,26	0,83
20,0	1,42339	0,3000	0,0073	34,20	0,83
21,6	1,50021	0,3350	0,0143	35,51	1,52
20,0	1,49518	0,3370	0,0145	35,73	1,54
25,4	1,48949	0,3368	0,0147	35,70	1,56
20,0	1,49594	0,3343	0,0142	35,44	1,50
14,6	1,42036	0,2414	0,0057	42,01	0,99
21,3	1,41749	0,2442	0,0059	42,48	1,02
21,6	1,50001	0,3363	0,0141	40,35	1,69
20,0	1,48701	0,2361	0,0136	40,33	1,63

bei Isomeren stattfindet. Dasselbe gilt natürlich in Bezug auf das Molekularvolum $\frac{P}{d_4^{20}}$ in der nächsten Spalte. Aehnliche Verhältnisse ergeben sich bei den Brechungsindices, von welchen hier derjenige für die rothe Wasserstofflinie, H_α, angeführt ist. In genügender Weise vergleichbar werden diese, bei nicht ganz gleichen Temperaturen (t^0) gemessenen Indices, indem man als

annähernden Temperaturcoëfficienten den Durchschnittswerth $-0{,}001$ für $+1^0$ annimmt. Die Verschiedenheit des Brechungsindex bef Isomeren ist im Allgemeinen beträchtlich geringer als die der Dichte, wie denn überhaupt die letztere Constante eine viel grössere Variabilität zeigt. Daher ergiebt sich bei manchen stellungsisomeren Verbindungen eine angenäherte Gleichheit des Brechungsindex, während dies in Betreff der Dichte keineswegs der Fall ist. Im Grossen und Ganzen entspricht jedoch unter solchen Stellungsisomeren, wenn auch nicht ausnahmslos, der kleineren Dichte auch der geringere Brechungsindex.

Da auf jede dieser einzelnen Constanten: die Dichte, das Molekularvolum und den Brechungsindex, alle möglichen constitutiven Einflüsse gleichzeitig einwirken, sich gegenseitig durchkreuzend[1]), so ist ein einfacher und allgemein zu formulirender Zusammenhang zwischen der Structur und irgend einer dieser Constanten bisher nicht nachweisbar gewesen und wohl überhaupt nicht zu erwarten.

Als ein besonderer Vorzug der Molekularrefraction ist denn auch gerade ihre verhältnissmässige Unempfindlichkeit gegen gewisse structurelle Einflüsse, namentlich gegen die blosse Gruppirung und Configuration der Molekularbestandtheile zu betrachten. Denn indem diese nebensächlicheren Einflüsse zurücktreten, werden wesentlichere Verschiedenheiten in der Constitution, Sättigungsverschiedenheit und Bindungswechsel, um so deutlicher erkennbar. Auch das hier vorliegende Material bestätigt aufs Neue diese früher von mir nachgewiesene geringere Sensibilität der specifischen und Molekularrefraction.

Vergleicht man zunächst die specifische Refractionsconstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$ bei den Stellungsisomeren der Tabelle 1, so ergiebt sich, dass die betreffenden Werthe stets sehr annähernd gleich sind. Nur in einem einzigen Falle wird die Versuchsfehlergrenze von ca. 0,003 überschritten, nämlich bei dem vierten Paare. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass die hier erheblichere, fast den doppelten Betrag erreichende Abweichung nicht in der Isomerie begründet ist, sondern lediglich von der minder vollkommenen Reinheit des einen Präparats,

[1]) wie sich bei eingehender Discussion der Tabelle auch hier bestimmt feststellen lässt

nämlich des methylacetessigsauren Aethyls, herrührt, welchem der entsprechende Methylester beigemengt war.[1]) Dieser besitzt seiner Zusammensetzung zufolge ein geringeres Brechungsvermögen als der Aethylester, was die vorliegende Abweichung genügend erklärt.

Im Uebrigen erweist sich das specifische Brechungsvermögen $\mathfrak{R}$, und selbstverständlich auch das molekulare $\mathfrak{M}$, der angeführten Isomeren nicht merklich abhängig davon, ob Ketone oder Aldehyde, Säuren oder isomere Ester, Derivate der Malonsäure, Bernsteinsäure oder Methylbernsteinsäure vorliegen.

Einer besonderen Erwähnung bedürfen die aromatischen Kohlenwasserstoffe, weil vor einiger Zeit mit Bestimmtheit ausgesprochen wurde, dass bei ihnen „die Molekularrefraction sich als unleugbar constitutive Eigenschaft erweist, insofern ihr für die isomeren Verbindungen nachweislich verschiedene Werthe zukommen und die Unterschiede die Grenze der Versuchsfehler übersteigen".[2]) Dieser Ausspruch kann sich nur auf die Befunde bei den Xylolen und dem Aethylbenzol (C_8H_{10}) beziehen, denn die Propylbenzole sammt Mesitylen und Pseudocumol (C_9H_{12}) und ebenso Isobutylbenzol nebst Cymol ($C_{10}H_{14}$) ergaben eine Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Jener Befund beruht aber lediglich auf Rechenfehlern, die sich bei Ermittlung der Molekularrefraction der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} eingeschlichen haben. Berichtigt man dieselben, so ergiebt sich eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen von Landolt und Jahn und den meinigen und es zeigt sich kein merklicher Einfluss der Atomgruppirung:

		$\mathfrak{M}_\alpha$	
		Landolt u. Jahn	Brühl
o. Xylol	C_8H_{10}	35,46	35,51[3])
m. Xylol		35,61	35,73
p. Xylol		35,66	35,70
Aethylbenzol		35,33	35,44
Propylbenzol	C_9H_{12}	40,01	—
Isopropylbenzol		40,04	—
Mesitylen		40,29	40,33
Pseudocumol		40,18	40,35
Isobutylbenzol	$C_{10}H_{14}$	44,47	—
Cymol		44,63	—

[1]) Man vergleiche den Abschnitt II Nr. 13 und Nr. 14.
[2]) H. Landolt u. H. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. **10**, 312 (1892).
[3]) Ein Präparat anderer Herkunft ergab 35,52. (Taf. in Abschn. III.)

Dass bei stellungsisomeren Verbindungen überhaupt kein Einfluss der verschiedenen Anordnung vorkäme, ist von mir nicht angenommen worden, vielmehr habe ich das Gegentheil wiederholt ausgesprochen[1]) und namentlich darauf hingewiesen, dass die directe Vereinigung stark brechender und dispergirender Atomgruppen, wie z. B. des Phenylrestes mit dem Aldehydrest oder mit der Gruppe — C = C, mit dem Aminrest u. s. w., wie es schon von Gladstone, von Eykman und von Anderen und von mir selbst nachgewiesen worden ist, eine merkbare Erhöhung der Refractions- und Dispersionsconstanten bewirke, während im Gegentheil die Anhäufung optisch schwächender Atome, wie der Halogene, ebenfalls unverkennbar ist. Immerhin sind alle derartigen Einflüsse blosser Gruppirungsverschiedenheit nebensächlicher Art und erreichen nicht den Effect der Sättigungsverschiedenheit. Insonderheit bei den aliphatischen Stellungsisomeren und auch bei der Art von Ortsisomerie, wie sie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischer Seitenkette vorkommt, ist der Einfluss der Configuration in der Regel so gering, dass er, weil innerhalb der möglichen Versuchsfehler liegend oder dieselben nur wenig überschreitend, für gewöhnlich nicht sicher nachweisbar ist.

Da wir im Verlaufe dieser Untersuchungen auf die genannten aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht zurückkommen, so möge hier eine Zusammenstellung der beobachteten und der aus der Constitution (den Saturationsformeln) berechneten Werthe für die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen folgen:

		$\mathfrak{M}_\alpha$		$\mathfrak{M}_{Na}$		$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
o. Xylol	C_8H_{10}	35,51	35,46	35,77	35,64	1,52	1,36
m. Xylol		35,73		36,00[2])		1,54	
p. Xylol		35,70		35,97		1,56	
Aethylbenzol		35,44		35,70		1,50	
Mesitylen	C_9H_{12}	40,33	40,03	40,62	40,24	1,63	1,47
Pseudocumol		40,35		40,65		1,69	

[1]) Man vergleiche insbesondere Zeitschr. physik. Chem. 7, 154 ff., 171, 177 (1891).

[2]) Interpolirt.

In Bezug auf die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung in allen Fällen eine genügende, doch ergeben sich fast durchgehends die beobachteten Werthe etwas grösser. Viel grösser als die berechnete ist dagegen überall die beobachtete molekulare Dispersion, $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$. Es bestätigt sich hier aufs Neue, dass diese physikalische Eigenschaft sich auf keine Weise, auch nicht unter Hinzuziehung von Hülfsconstanten für die sog. mehrfachen Bindungen, als eine allgemein additive behandeln lässt. Wir werden im Folgenden zahlreiche Belege dafür finden.

Die Molekulardispersion der stellungsisomeren Benzolkohlenwasserstoffe unter einander unterscheidet sich jedoch nur wenig, obwohl die Abweichungen die möglichen Beobachtungsfehler immerhin merklich überschreiten. Aehnliches gilt auch für die übrigen in der Tabelle 1 angeführten Isomeren, wie sich noch übersichtlicher bei der Vergleichung der specifischen Dispersion, $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, darstellt. Der Versuchsfehler bei Bestimmung dieser Constante beträgt ungefähr 2 — 3 Einheiten der vierten Decimale. In den meisten Fällen wird diese Grenze nicht, in den anderen aber deutlich überschritten und bei dem ersten Paare, acetessigsaures Methyl und Lävulinsäure, erreicht sogar die Differenz den Betrag von 8 Einheiten der vierten Decimale. Die ausgesprochen constitutive Natur der Dispersion ist also auch hier unverkennbar.

V. Sättigungsisomerie.

In der folgenden Tab. 2 (S. 154 u. 155) sind die Constanten einer Reihe sättigungsisomerer Verbindungen zusammengestellt. Die Beobachtungen für Methacrylsäure, Allylacetat und crotonsaures Aethyl sind meinen früheren, oben citirten Arbeiten entnommen.

Die in der zweiten Spalte angegebenen Saturationsformeln der Körper sind die durch die vorliegenden Untersuchungen optisch abgeleiteten, wie aus den nächsten Abschnitten ersichtlich wird.

Was zunächst die Beziehungen zwischen der Dichte d_4^{20} oder dem Molekularvolum $\frac{P}{d_4^{20}}$ und der chemischen Constitution

Tabelle 2.

		$d\,{}^{20}_{4}$	$\frac{P}{d\,{}^{20}_{4}}$
Diacetyl	$C_4H_6O''_2$	0,9793	87,8
Methakrylsäure	$C_4H_6O'O'' \vdash$	1,0153	84,7
Acetylpropionyl	$C_5H_8O''_2$	0,9555	104,7
Allylacetat	$C_5H_8O{<}O'' \vdash$	0,9276	107,8
Acetylaceton	$C_5H_8O'_2 \vdash_2$	0,9745	102,6
Acetonylaceton	$C_6H_{10}O''_2$	0,9804	116,3
Crotonsaures Aethyl	$C_6H_{10}O{<}O'' \vdash$	0,9188	124,1
n. Acetondicarbonsaures Aethyl . . .	$C_9H_{14}O{<}_2O''_3$	1,1107	181,9
β-Oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotons. Aethyl	$C_9H_{14}O{<}_3O''_2 \vdash$	1,0929	184,8
n. Acetylmalonsaures Aethyl	$C_9H_{14}O'O{<}_2O''_2 \vdash$	1,0894	185,4
n. Acetyläthylmalonsaures Aethyl . .	$C_{11}H_{18}O{<}_2O''_3$	1,0532	218,4
α-Aethyl-β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O{<}_3O''_2 \vdash$	1,0559	217,8

der Körper betrifft, so ist aus älteren Arbeiten schon bekannt, dass beim Kohlenstoff, wie beim Sauerstoff und anderen polyvalenten Atomen durch die sog. doppelte Bindung das Molekularvolum beträchtlich ausgedehnt wird. Es gewinnt aber, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, bei sättigungsisomeren Substanzen bald die doppelte Kohlenstoffbindung und bald die doppelte Verkettung von Sauerstoff und Kohlenstoff die Oberhand, je nach der sonstigen Beschaffenheit des betreffenden Körpers. Ein einfaches Verhältniss zwischen dem Saturationszustande und den Volumconstanten existirt nicht.

Die Beziehung zwischen dem Brechungsindex n und der Dichte ist bei diesen Sättigungsisomeren eine gänzlich andere als bei den Stellungsisomeren. Während bei diesen letzteren das Verhältniss der um die Einheit verminderten Brechungsindices annähernd das Gleiche ist wie das Verhältniss der Dichten, $n - 1 : n_1 - 1 = d : d_1$, findet dies bei den Sättigungsisomeren auch nicht in gröbster Annäherung statt; das Verhältniss kehrt sich sogar mehrfach geradezu um und ist in

2.

t^0 für n, $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{M}$	n_α	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$	
		$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
18,5	1,39105	0,2423	0,0066	20,84	0,56
20,0	1,42815	0,2535	0,0093	21,80	0,80
19,0	1,39918	0,2530	0,0068	25,30	0,68
20,0	1,40205	0,2626	0,0077	26,26	0,77
16,7	1,44927	0,2745	0,0147	27,45	1,47
17,0	1,42167	0,2582	0,0068	29,44	0,77
20,0	1,42143	0,2762	0,0097	31,49	1,11
23,6	1,43529	0,2358	0,0066	47,64	1,33
21,1	1,43953	0,2412	—	48,72	—
26,0	1,43447	0,2406	0,0078	48,60	1,58
21,4	1,42771	0,2444	0,0061	56,22	1,39
18,0	1,44127	0,2497	0,0074	57,44	1,68

allen Fällen ein ganz ungleiches. Im Uebrigen ist eine klare und einfache Beziehung zwischen Brechungsindex und Constitution auch bei diesen Verbindungen, ebenso wenig wie es bei früheren Untersuchungen der Fall war, zu constatiren. Man findet nur im Grossen und Ganzen eine meist beträchtliche Erhöhung des Brechungsindex bei denjenigen Substanzen, welche Aethylenbindungen enthalten, doch ist die Regel nicht ausnahmslos.

Ein einfacher constitutiver Zusammenhang ergiebt sich erst bei der Vergleichung des specifischen Refractionsvermögens $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$ oder des molekularen $\mathfrak{N} \times P = \mathfrak{M}$. Während bei den stellungsisomeren Verbindungen das Refractionsvermögen angenähert, meist sogar sehr nahe gleich ist, findet dies bei den Sättigungsisomeren niemals statt. Ganz ausnahmslos ist das Brechungsvermögen derjenigen Substanzen, welche Aethylenbindungen enthalten, grösser als das der Isomeren, in welchen diese Bindungen fehlen, und das Brechungsvermögen wächst

mit der Anhäufung der Zahl dieser Bindungen. Wir finden in dieser Tabelle auch zwei ungesättigte, aber unter einander stellungsisomere Körper, das β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaure Aethyl und das n. acetylmalonsaure Aethyl. Der Regel entsprechend ist das Refractionsvermögen dieser beiden, im Uebrigen ganz verschiedenen Isomeren nahezu gleich.

Auch in Bezug auf das Dispersionsvermögen $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ oder das molekulare $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ zeigt sich, dass ausnahmslos die Aethylenbindungen enthaltenden Körper die wesentlich grösseren Zahlen aufweisen. Während aber zwischen den Sättigungsisomeren in Bezug auf die Molekularrefraction sich ziemlich constant bleibende Differenzen ergeben (nur zwischen Acetonylaceton und crotonsaurem Aethyl ist der Unterschied auffallend grösser), sind die Differenzen in der Molekulardispersion der Sättigungsisomeren ganz unregelmässig, und sie zeigen enorme Abweichungen. Bei Acetylaceton z. B. ist die Dispersion fast doppelt so stark wie bei Allylacetat. Schon hieraus ist ersichtlich, dass die Dispersionsconstanten zur quantitativen Unterscheidung des Sättigungsgrades zu unstet und viel weniger geeignet sind als die Refractionsconstanten.

VI. Echte Ketone und Diketone.

Wir gehen nun zur speciellen Besprechung des physikalischen Verhaltens der chemisch zusammengehörigen Verbindungen über und beginnen mit den Ketonen und Diketonen.

Bereits in meinen früheren Arbeiten sind Ketone zur Untersuchung gekommen, und zwar das Aceton und das Methylhexylketon. Beide Verbindungen ergaben sowohl in Bezug auf Molekularrefraction, wie Molekulardispersion ein ganz normales Verhalten. Es war für das Studium der Desmotropieerscheinungen von besonderer Wichtigkeit, noch eingehender zu prüfen, ob Körper, die unzweifelhaft als echte Ketone anzusprechen sind, sich in der That spectrometrisch immer als solche in normaler Weise verhalten. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Diäthylketon und das Dipropylketon, ferner ein aromatisches Keton, das Acetophenon, untersucht, über deren Constitution und Ketonnatur kein Zweifel besteht. Ferner wurden aber

auch einige α- oder 1,2-Diketone studirt, nämlich Diacetyl und Acetylpropionyl und ein γ- oder 1,4-Diketon, das Acetonylaceton

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3.$$

In der folgenden Tabelle 3 (S. 158 u. 159) sind die in Bezug auf rothes Wasserstofflicht und Natriumlicht gemessenen Molekularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und die beobachtete Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ zusammengestellt, zugleich mit denjenigen Werthen, welche sich aus der Zusammensetzung der betreffenden Körper a priori ergeben.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass bei dem Diäthylketon und bei dem Dipropylketon die beobachteten und die aus der Saturationsformel berechneten Molekularrefractionen für beide Lichtarten vortrefflich übereinstimmen, ebenso auch die beobachtete und die berechnete Molekulardispersion. Bei dem dritten Körper, dem Acetophenon, sind die experimentellen Werthe etwas grösser wie die theoretischen, eine bei den aromatischen, stark dispergirenden Verbindungen häufig beobachtete Erscheinung. In Bezug auf die Molekularrefraction sind die relativen Abweichungen nicht beträchtlich und überschreiten kaum die gewöhnlichen Versuchsfehler, so dass also das Acetophenon in refractometrischer Hinsicht sich ganz normal als Keton verhält. In Bezug auf die Molekulardispersion ist dagegen die Differenz erheblich und überschreitet bei Weitem die Versuchsfehler. Der beobachtete Werth ist viel grösser als der berechnete, wie es bei den aromatischen Verbindungen in der Regel der Fall ist. Bei den folgenden Körpern, dem Diacetyl und Acetylpropionyl, ist sowohl bezüglich der Molekularrefraction als der Molekulardispersion die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine fast vollständige. Diese 1,2-Diketone verhalten sich also in jeder Hinsicht normal, als gewöhnliche Ketone. Das nämliche gilt auch in Bezug auf den letzten Körper, das 1,4-Diketon Acetonylaceton. Hinsichtlich der Dispersion ist hier die Uebereinstimmung eine absolute; die refractometrischen Werthe sind dagegen etwas zu klein gefunden worden, jedoch sind die Abweichungen unwesentlich und rühren wahrscheinlich davon her, dass die sehr kleine Menge der disponiblen Substanz (nur ca. 1 Grm.) eine vollkommene Reinigung nicht ermöglichte. In

Tabelle 3.

		$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
Diäthylketon	$C_5H_{10}O''$	25,02	25,18	−0,16
Dipropylketon	$C_7H_{14}O''$	34,26	34,33	−0,07
Acetophenon.	$C_8H_8O''\,F_3$	36,00	35,58	+0,42
Diacetyl	$C_4H_6O''_2$	20,84	20,73	+0,11
Acetylpropionyl	$C_5H_8O''_2$	25,30	25,31	−0,01
Acetonylaceton.	$C_6H_{10}O''_2$	29,44	29,88	−0,44

der That hat Eykman[1]) für Acetonylaceton die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ bei ähnlicher Temperatur (ca. 20°) zu 30,13 bestimmt, was sich mit dem theoretischen Werthe 29,88 noch etwas vollständiger als meine Messung deckt.[2]) Eykman hat zugleich festgestellt, dass durch eine Erwärmung des Acetonylacetons bis auf 80° der Refractionsausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ schwach abnehmende, der Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ schwach wachsende Werthe ergiebt, während die Dispersion absolut constant bleibt. Hieraus folgt, dass die Constitution des Körpers auch bei dieser erhöhten Temperatur ungeändert bleibt.

Die gewöhnlichen Ketone, der Fettreihe sowohl wie die der aromatischen, verhalten sich demnach in Bezug auf die Molekularrefraction ganz normal, ebenso die untersuchten aliphatischen 1,2- und 1,4-Diketone. Dasselbe gilt auch in Bezug auf die Molekulardispersion, bis auf das Acetophenon, welches, wie fast alle aromatischen Verbindungen, eine mit der Beobachtung genügend übereinstimmende Vorausberechnung der Dispersion nicht gestattet.

VII. Ketonsäuren.

Da die Frage der Existenz der Tautomerie sich namentlich an die Ketonsäuren und ihre Ester knüpft, so war besonders hier eine eingehende Untersuchung geboten. Bei dem Acetessigester habe ich bereits früher gezeigt, dass nach dem spectro-

[1]) J. F. Eykman, Ber. **25**, 3074 (1892).

[2]) Das Mittel aus Eykman's Beobachtung (30,13) und der meinigen (29,44), nämlich 29,79, stimmt sehr annähernd mit dem theoretischen Werthe 29,88.

3.

$\mathfrak{M}_{Na}$		Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		Differenz
beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
25,14	25,30	−0,16	0,62	0,64	−0,02
34,41	34,51	−0,10	0,83	0,86	−0,03
36,31	35,82	+0,49	1,77	1,38	+0,39
20,94	20,88	+0,06	0,56	0,54	+0,02
25,42	25,49	−0,07	0,68	0,66	+0,02
29,58	30,09	−0,51	0,77	0,77	0,00

metrischen Verhalten nur die Ketoform zulässig ist[1]), ein Resultat, welches mit den chemischen Untersuchungen aller Forscher, bis auf Nef, übereinstimmt. Dieser hält dagegen an der Ansicht fest, dass weder die chemischen, noch die physikalischen Argumente, welche bisher vorgebracht sind, seine Annahme der Oxycrotonsäureform für den freien Acetessigester zu erschüttern geeignet seien. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich zunächst die Homologen der Acetessigsäure, nämlich die Acetameisensäure (Pyrotraubensäure) $CH_3.CO.CO.OH$ und die Acetpropionsäure (Lävulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$, welche Verbindungen 1,2- resp. 1,4-Ketonsäuren darstellen, untersucht und stelle in der folgenden Tabelle 4 (S. 160 u. 161) die Ergebnisse zusammen.

Man ersieht, dass sowohl für die Pyrotraubensäure, wie für die Lävulinsäure die beobachteten Constanten in allen Fällen — auch in Bezug auf die Dispersion — mit den für die Ketoform berechneten Zahlen vorzüglich übereinstimmen. die für die Pseudoform der Oxyolefinsäuren (Enolformen) berechneten Werthe sind ausnahmslos viel grösser als die beobachteten. Für die Lävulinsäure und ihre Methyl-, Aethyl- und Propylester ist übrigens schon durch frühere Untersuchungen von Conrad und Kittler[2]) und von Grote, Kehrer und Tollens[3]) nachgewiesen, dass die Molekularrefraction nur mit der Ketoform, nicht mit der einer ungesättigten Oxysäure übereinstimmt. Es kann demnach keinem

[1]) J. W. Brühl, Ber. **25**, 366 (1892).
[2]) M. Conrad, Ber. **11**, 2179 (1878).
[3]) Grote, Kehrer u. Tollens, Ann. Chem. **206**, 223 (1881).

Tabelle 4.

		$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
Pyrotraubensäure . . .	$C_3H_4O'O''_2$	17,86	17,67	+0,19
. . .	$C_3H_4O'_2O''$ F		18,68	−0,82
Lävulinsäure	$C_5H_8O'O''_2$	26,79	26,81	−0,02
. . . . .	$C_5H_8O'_2O''$ F		27,83	−1,04

Zweifel unterliegen, dass die Pyrotraubensäure und die Lävulinsäure als echte Acetameisensäure und Acetpropionsäure aufzufassen, ebenso constituirt wie der Acetessigester, und echte Ketonsäuren sind.

VIII. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate.

Wenn nun der Acetessigester selbst auch unstreitig als Ketoverbindung angesehen werden muss, so war doch weiter zu prüfen, wie sich die Substitutionsderivate desselben, z. B. die alkylirten, verhalten. Nef nimmt an, die Monalkylderivate, z. B. der Aethylacetessigester, seien, wie der Acetessigester selbst, Oxycrotonsäureabkömmlinge, die Bialkylderivate dagegen echte Ketoverbindungen:

$CH_3-C(OH)=CH-CO_2R$ $CH_3-C(OH)=CR'-CO_2R$ $CH_3-CO-CR'_2-CO_2R$.

Diese Anschauungen werden von keinem anderen Chemiker getheilt und ihre Grundlosigkeit lässt sich auf spectrometrischem Wege in unanfechtbarer Weise darlegen.

In der folgenden Tabelle 5 (S. 162 u. 163) ist eine Reihe einschlägiger Beobachtungen zusammengestellt, zugleich mit denjenigen theoretischen Constanten, welche sich für die betreffenden Körper, je nach der angenommenen Structur derselben, durch Rechnung ergeben.

Zunächst sind, des Vergleiches halber, zwei Ester der nicht substituirten Acetessigsäure angeführt, nämlich Nr. 1 das acetessigsaure Methyl und Nr. 2 das acetessigsaure Aethyl. Das letztere Präparat ist das früher von mir untersuchte.[1])

Die beobachteten Molekularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ ergeben sich bei dem acetessigsauren Methyl, ebenso wie bei

[1]) J. W. Brühl, Ber. 25, 366 (1892).

4.

$\mathfrak{M}_{Na}$		Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		Differenz
beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
17,95	17,80	+0,15	0,49	0,45	+0,04
	18,74	−0,79		0,62	−0,13
26,91	27,01	−0,10	0,67	0,67	0,00
	27,95	−1,04		0,84	−0,17

dem Aethylester, und sogar in noch schärferer Weise, übereinstimmend mit den für die Ketoform berechneten Werthen. Die für die Enolform (Pseudoform, mit Aethylenbindung) berechneten Constanten weichen in allen Fällen von den beobachteten viel mehr ab. In Bezug auf die Dispersion habe ich früher bei dem acetessigsauren Aethyl schon erwähnt, dass das Resultat unentschieden ist. Das nämliche zeigt sich auch bei dem Methylester. Bei beiden Körpern liegt die beobachtete Molekulardispersion ungefähr in der Mitte zwischen den für die desmotropen Formen berechneten. Nicht so unbrauchbar erweist sich, wie aus dem folgenden zu ersehen, die Dispersion bei den substituirten Derivaten dieser beiden Ester.

Bei dem nächsten Körper, dem methylacetessigsauren Aethyl, Nr. 3, ergeben sich die beobachteten Refractionswerthe wieder für die Ketoform bei weitem besser übereinstimmend als für die desmotrope Enolform. Die beobachteten Molekularrefractionen sind sogar merklich kleiner als die für die Ketoform verlangten, woraus umso mehr folgt, dass Aethylenbindungen nicht vorhanden sind. Uebrigens rührt die Herabdrückung der Refractionswerthe bei diesem Präparate, wie schon im Vorhergehenden erwähnt wurde, höchst wahrscheinlich, wenn nicht sicher, von einer Beimengung gleichzeitig entstandenen methylacetessigsauren Methyls her.

Auch die Dispersion zeigt in diesem Falle eine genügende Uebereinstimmung für die Ketoform, während die Differenz gegen den für die Enolform berechneten Werth beträchtlich ist und die Versuchsfehler erheblich überschreitet.

Der als siebenter angeführte Körper, das äthylacetessigsaure Aethyl, verhält sich optisch ganz so wie der oben erwähnte. Die Molekularrefraktionen wie die Molekulardispersion führen hier gleichfalls unzweifelhaft zu der Ketoform und lassen

Tabelle 5.

		$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
1. Acetessigs. Methyl	$C_5H_8O\langle O''_2$	27,07	26,96	+ 0,11
	$C_5H_8O'O\langle O'' \vdash$		27,97	− 0,90
2. Acetessigs. Aethyl	$C_6H_{10}O\langle O''_2$	31,89	31,53	+ 0,36
	$C_6H_{10}O'O\langle O'' \vdash$		32,55	− 0,66
3. Methylacetessigs. Aethyl	$C_7H_{12}O\langle O''_2$	35,55	36,10	− 0,55
	$C_7H_{12}O'O\langle O''_2 \vdash$		37,12	− 1,57
4. Dimethylacetessigsaures Methyl, I	$C_7H_{12}O\langle O''_2$	36,39	36,10	+ 0,29
	$C_7H_{12}O'O\langle O'' \vdash$		37,12	− 0,73
5. Dimethylacetessigsaures Methyl, II	$C_7H_{12}O\ O''_2$	36,27	36,10	+ 0,17
	$C_7H_{12}O'O\langle O'' \vdash$		37,12	− 0,85
6. Aethylidenacetessigsaures Aethyl	$C_8H_{12}O\langle O''_2 \vdash$	40,81	40,30	+ 0,51
	$C_8H_{12}O\langle_2 O'' \vdash$		39,63	+ 1,18
	$C_8H_{12}O\langle_2 O''$		37,79	+ 3,02
7. Aethylacetessigsaures Aethyl	$C_8H_{14}O\langle O''_2$	40,54	40,67	− 0,13
	$C_8H_{14}O'O\langle O'' \vdash$		41,69	− 1,15
8. Allylacetessigs. Aethyl	$C_9H_{14}O\langle O''_2 \vdash$	44,80	44,87	− 0,07
	$C_9H_{14}O'O\langle O'' \vdash_2$		45,89	− 1,09
9. Diäthylacetessigs. Aethyl	$C_{10}H_{18}O\langle O''_2$	49,51	49,82	− 0,31
	$C_{10}H_{18}O'O\langle O'' \vdash$		50,83	− 1,32
10. Diallylacetessigs. Aethyl	$C_{12}H_{18}O\langle O''_2 \vdash_2$	57,92	58,22	− 0,30
	$C_{12}H_{18}O'O\langle O'' \vdash_3$		59,23	− 1,31

die Annahme einer Aethylenbindung als ganz ausgeschlossen erscheinen.

Dass die Einführung einer solchen Bindung sich auch bei dieser Klasse von Körpern sofort und in normaler Weise optisch zu erkennen giebt, zeigt sich bei Nr. 8, dem allylacetessigsauren Aethyl. Diese Substanz ist ebenso wie die beiden vorher besprochenen eine Ketoverbindung, enthält aber in der eingeführten Allylgruppe eine Aethylenbindung. Mit den für die Structur $CH_3.CO.CH(CH_2.CH{=}CH_2).CO.OC_2H_5$ oder

5.

$\mathfrak{M}_{Na}$ beobachtet	$\mathfrak{M}_{Na}$ berechnet	Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
27,20	27,17	+ 0,03	0,76	0,67	+ 0,09
	28,11	— 0,91		0,83	— 0,07
31,99	31,78	+ 0,21	0,85	0,78	+ 0,07
	32,72	— 0,73		0,94	— 0,09
35,72	36,38	— 0,66	0,93	0,89	+ 0,04
	37,32	— 1,60		1,05	— 0,12
36,56	36,38	+ 0,18	0,90	0,89	+ 0,01
	37,32	— 0,76		1,05	— 0,15
36,44	36,38	+ 0,06	0,92	0,89	+ 0,03
	37,32	— 0,88		1,05	— 0,13
41,06	40,58	+ 0,48	1,39	1,16	+ 0,23
	39,98	+ 1,08		1,08	+ 0,31
	38,27	+ 2,79		0,85	+ 0,54
40,73	40,80	— 0,25	1,04	1,00	+ 0,04
	41,92	— 1,19		1,16	— 0,12
45,04	45,19	— 0,15	1,27	1,27	0,00
	46,13	— 1,09		1,43	— 0,16
49,73	50,19	— 0,46	1,22	1,22	0,00
	51,13	— 1,40		1,39	— 0,17
58,24	58,60	— 0,36	1,73	1,76	— 0,03
	59,54	— 1,30		1,92	— 0,19

die Saturationsformel $C_9H_{14}O{<}O''_2$ ⊨ verlangten Constanten sind in der That die beobachteten Refractions- und Dispersionswerthe in ausgezeichneter Uebereinstimmung. Dass aber eine zweite Aethylengruppe nicht vorhanden ist, ein Oxycrotonsäureester also nicht vorliegt, zeigt sich ganz sicher aus der Grösse der Differenzen, welche sich unter der Annahme der Saturationsformel $C_9H_{14}O'O{<}O'' \models_2$ zwischen den beobachteten und den berechneten Constanten ergeben.

Aus dem Vorstehenden muss also nothwenig geschlossen

werden, dass die einfach alkylirten Acetessigester ebenso wie die nicht alkylirten constituirt sind und die Ketoverbindungen darstellen.

Wenden wir uns nun zu den zweifach alkylirten Acetessigestern. Von dieser Art enthält unsere Tabelle 5 ebenfalls mehrere Repräsentanten: zunächst das dimethylacetessigsaure Methyl (Nr. 4 und 5) und das diäthylacetessigsaure Aethyl, Nr. 9. Von der ersten Verbindung wurden zwei verschiedene Präparate untersucht, deren Constanten nahezu ganz identisch gefunden wurden. Bei beiden Präparaten ergiebt sich demnach eine sehr gute Uebereinstimmung der beobachteten Refractions- und Dispersionswerthe mit den für die Ketoform berechneten und eine weite Abweichung gegenüber den von der Enolform verlangten. Genau dasselbe zeigt sich bei Nr. 9, dem diäthylacetessigsauren Aethyl. Auch dieser Körper erweist sich optisch unbestreitbar als Ketoverbindung.

Wenn nun für diese dialkylirten Acetessigester, wie auch von Nef nicht bestritten wird, die Crotonsäureform $CH_3 . C(OR') = CR' . CO . OR$ schon aus chemischen Gründen als ganz unannehmbar erscheint und die Ketoform

$$CH_3 . CO . CR'_2 . CO . OR$$

die chemisch einzig zulässige, auch spectrometrisch bestätigt wird, so werden diese optischen Argumente, die hier gültig sind, wohl auch dasselbe Gewicht in Bezug auf die einfach alkylirten und auf die nicht alkylirten Acetessigester haben. Hr. Nef wird sich demnach wohl nicht länger der Erkenntniss verschliessen wollen, dass die Acetessigester und ihre einfach und zweifach alkylirten Derivate in genau gleicher Weise constituirt, und zwar echte Ketoverbindungen sind.

In unserer Tabelle 5 sind nun noch zwei weitere, für die vorliegende Frage wichtige Körper verzeichnet, welche nämlich, obwohl dialkylirte Ketoverbindungen, dennoch ungesättigt sind, und zwar das äthylidenacetessigsaure Aethyl und das diallylacetessigsaure Aethyl.

Für das aus Aldehyd und Acetessigester gewonnene äthylidenacetessigsaure Aethyl ist die Constitution bisher noch nicht sicher festgestellt. Eine der drei folgenden Structurformeln ist möglich:

I. $CH_3.CO.C.CO.OC_2H_5$ (‖ $CH-CH_3$) II. $CH_3.C=C.CO.OC_2H_5$ ($O-CH.CH_3$)

III. $CH_3.C(O)-C.CO.OC_2H_5$, ($CH.CH_3$)

denen die Saturationsformeln

I. $C_8H_{12}O\langle O''_2$ ⊦ II. $C_8H_{12}O\langle_2O''$ ⊦ III. $C_8H_{12}O\langle_2O''$

entsprechen. Claisen hält eine der beiden ersten Formeln für die wahrscheinliche. Die Untersuchung der magnetischen Rotation, welche von Perkin[1]) ausgeführt wurde, hat dies unentschieden gelassen, dagegen liefert das spectrometrische Verhalten Aufschluss.

Die in der Tabelle unter Nr. 6 verzeichneten Zahlen zeigen nämlich, dass die Beobachtungen in Bezug auf die Refraction mit der ersten der Saturationsformeln befriedigend übereinstimmen, viel weniger gut mit der zweiten und gar nicht mit der dritten. Auch in Bezug auf die Dispersion ergiebt die erste Formel die beste Uebereinstimmung. Die Dispersion ist indessen nicht unerheblich zu gross gefunden worden. Die erste Constitutionsformel giebt aber hierfür eine genügende Erklärung. Es findet sich nämlich in dieser Formel der Atomcomplex CO.C(‖).CO, d. h. eine äthylenische Gruppe, vereinigt mit zwei Carbonylgruppen. Nach allen bisherigen Erfahrungen muss aber die Accumulirung dieser drei Atomgruppen die Molekularrefraction und, besonders die Molekulardispersion merklich erhöhen. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so darf der Grad der Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und den für die erste Structurformel berechneten Werthen in Bezug auf die Refraction als ein sehr guter und auch hinsichtlich der Dispersion als ein hinreichender bezeichnet werden. Auch der Aethylidenacetessigester ist also eine Ketoverbindung und kein Derivat der desmotropen Oxycrotonsäureform.

Das diallylacetessigsaure Aethyl endlich (Nr. 10), welches die Tabelle beschliesst, ergiebt nun, dass auch dieser, zwei

[1]) W. H. Perkin, Chem. Soc. 1892, 810 u. 837.

Aethylenbindungen (Allylgruppen) enthaltende Körper eine Ketoverbindung darstellt. Denn die unter dieser Annahme berechneten Refractions- und Dispersionswerthe stimmen mit den beobachteten sehr nahe überein, während unter Zugrundelegung der Enolform, mit drei Aethylenbindungen, sich Differenzen ergeben, welche alle möglichen Versuchsfehler bei Weitem überschreiten. Auch dieser Körper zeigt, dass die Gegenwart von Aethylenbindungen und ihre Anzahl auch innerhalb dieser Acetessigesterderivate optisch sicher nachweisbar ist.

Aus vorstehendem Capitel ergiebt sich also das Gesammtresultat, dass ebenso wie die Pyrotraubensäure und Lävulinsäure 1,2-, resp. 1,4-Ketonsäuren darstellen, der Acetessigester ein echter 1,3-Ketonsäureester ist und als solcher auch in den einfach und zweifach alkylirten Derivaten bestehen bleibt. Von einer Umwandlung in die Enolform (Oxycrotonsäureform) ist in keinem der 10 untersuchten Fälle eine Andeutung bemerkbar. Zu demselben Ergebnisse haben auch Perkin's Untersuchungen der magnetischen Rotation geführt und da auch die chemischen Verhältnisse alle mit dieser Frage beschäftigten Forscher, ausgenommen Nef, zu der nämlichen Schlussfolgerung veranlassten, so darf wohl das Resultat als ein hinreichend begründetes bezeichnet werden.

IX. Pseudoformen (Enolformen) bei Acetessigester-Derivaten.

Einen mit dem Aethylacetessigester,

$$CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . CO . OC_2H_5,$$

isomeren Körper, den β-Aethoxycrotonsäureester,

$$CH_3 . C(OC_2H_5) = CH . CO . OC_2H_5,$$

kennt man schon seit längerer Zeit. Er wurde zuerst von Friedrich[1]) aus den beiden stereoisomeren β-Chlorcrotonsäuren durch Natriumäthylat oder alkoholisches Kali erhalten. Dieselbe Verbindung hat aber Claisen[2]) auch direct aus dem Acetessigester durch eine eigenthümliche Art der Aethylirung (mittelst Orthoameisensäureäther und Acetylchlorid) darzustellen

[1]) R. Friedrich, Ann. Chem. 219, 333ff. (1883).
[2]) L. Claisen, Ann. Chem. 277, 167; Ber. 26, 2731 (1893).

gelehrt. Ans dieser letzteren, sehr interessanten Bildungsweise ergiebt sich, dass der Acetessigester auch in der desmotropen (Oxycrotonsäure-)Form zu reagiren vermag, obwohl er im freien Zustande nicht in dieser Form existirt. Es ist dies aber durchaus nicht ein vereinzelter Fall, im Gegentheil weiss man durch die eingangs citirten Untersuchungen von A. Michael und von L. Claisen, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die Natriumverbindungen des Acetessigesters und der monalkylirten Acetessigester hauptsächlich O-Acylverbindungen, Oxycrotonsäurederivate entstehen, welche die Gruppe $\begin{matrix}C=C\\ \dot{O}.CO.OC_2H_5\end{matrix}$ enthalten, neben kleinen Mengen der C-Acylverbindungen $\begin{matrix}CO.C\\ \dot{C}O.OC_2H_5\end{matrix}$. Der Acetessigester reagirt aber nicht nur gegen Säureester in dieser tautomeren Form, sondern auch gegen Basen. So erhielt Nef[1]) mit Phenylhydrazin das Hydrazin $\begin{matrix}CH_3.C=CH.CO.OC_2H_5\\ \dot{N}H.NHC_6H_5\end{matrix}$ und nicht das Hydrazon $\begin{matrix}CH_3.C.CH_2.CO.OC_2H_5\\ \|\\ N.NHC_6H_5\end{matrix}$, und ebenso liefert Ammoniak, wie wir sehen werden, nicht den Imidobuttersäureester $\begin{matrix}CH_3.C.CH_2.CO.OC_2H_5\\ \|\\ NH\end{matrix}$, sondern den Aminocrotonsäureester $\begin{matrix}CH_3.C=CH.CO.OC_2H_5\\ \dot{N}H_2\end{matrix}$.

Von dem Körper, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester erhalten wird und nach Claisen's und Michael's Arbeiten die Molekularformel $C_9H_{14}O_5$ und die Constitution $\begin{matrix}CH_3.C=CH.CO.OC_2H_5\\ \dot{O}.CO.OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt, demnach als β-oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl zu bezeichnen ist, wurden vier Präparate untersucht, wovon Nr. II bei drei verschiedenen Temperaturen. Es wurden folgende molekularen Refractions- und Dispersionswerthe beobachtet.

---

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. 266, 64 (1891).

Tabelle 6a.

	Temp. t^0	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$
beobachtet für $C_9H_{14}O_5$ I	21,1	48,72	48,99	—	0,63
„ „ „ II	23,9	48,70	48,98	1,54	0,64
„ „ „ do.	48,5	49,30	49,59	—	0,64
„ „ „ do.	70,8	49,85	50,13	—	0,65
„ „ „ III	15,6	48,68	48,96	—	0,64
„ „ „ IV	15,6	48,64	48,93	—	0,63
berechn. f. $C_9H_{14}O{<}_3O''_2$ (A)	—	48,18	48,55	1,29	—
Differenz IV — berechnet A	—	+ 0,46	+ 0,38	+ 0,25	—
berechn. f. $C_9H_{14}O{<}_2O''_3$ (B)	—	47,02	47,45	1,14	—
Differenz IV — berechnet B	—	+ 1,62	+ 1,48	+ 0,40	—

Bei der Durchsicht dieser Tabelle zeigt sich zunächst, dass die verschiedenen Präparate bei gewöhnlicher Temperatur (zwischen ca. 15° und 24°) sehr annähernd übereinstimmende Molekularrefraction besitzen. Mit wachsender Temperatur nimmt dagegen $\mathfrak{M}_\alpha$ wie $\mathfrak{M}_{Na}$ beträchtlich zu, in beiden Fällen um 1,2 zwischen 15,6° und 70,8°.

Die molekulare Dispersion verhält sich dagegen ganz anders. Der Werth $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ist nur für ein Präparat und eine Temperatur gemessen worden, dafür wurde die Dispersion zwischen der Thallium- und Lithiumlinie, $\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$, für alle Präparate und Temperaturen bestimmt und es wurden hierbei Zahlen erhalten, die innerhalb des ganzen Temperaturintervalls von 15,6°—70,8° überall innerhalb der Fehlergrenzen constant bleiben. Dieses Resultat ist wichtig. Denn da gerade die Dispersion eine vorzugsweise constitutive Eigenschaft ist, so lehrt das Vorstehende, dass die Structur des in Rede stehenden Körpers durch die Temperaturänderung nicht geändert wird, wie es nach dem Verhalten der Refraction den Anschein haben könnte. Vielmehr ist zu schliessen, dass die Ursache des Wachsthums der Molekularrefraction mit der Zunahme der Temperatur auch im vorliegenden Falle physikalischer Natur ist: es rührt nicht von einer chemischen Aenderung des Körpers her, sondern von der unvollkommenen Constanz des Refractionsausdrucks $\mathfrak{M} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$. Wie verhält sich nun

hier der ältere Refractionsausdruck $(n-1)\frac{P}{d} = M$? Die Antwort ergiebt die folgende Tabelle 6b.

Tabelle 6b.

	Temperatur t^0	$(n-1)\frac{P}{d} = M$ M_α	M_{Na}	$M_{Tl}-M_{Li}$
Beobachtet für $C_9H_{14}O_5$ III	15,6	81,31	81,84	1,23
„ „ „ IV	15,6	81,25	81,79	1,22
„ „ „ I	21,6	81,24	81,77	1,21
„ „ „ II	23,9	81,26	81,80	1,23
„ „ „ do.	48,5	82,13	82,68	1,23
„ „ „ do.	70,8	82,92	83,47	1,25
berech. f. $C_9H_{14}O^{<}_{3}O''_{2}$ ⊨(A)	—	80,7	—	—
Differenz I — berechnet A	—	+ 0,54	—	—
berech. für $C_9H_{14}O_{2}O''_{3}$(B)	—	79,0	—	—
Differenz I — berechnet B	—	+ 2,24	—	—

Die Beobachtungen sind vorstehend nach wachsender Temperatur geordnet. Bei der Molekularrefraction für beide Lichtarten, M_α und M_{Na}, ergiebt sich von 15,6° — 21,6° wieder annähernde Constanz, dann aber stetiges und bedeutendes Wachsthum, so dass von 15,6° — 70,8° eine Zunahme der Molekularrefraction um ca. 1,7 erfolgt. Die molekulare Dispersion dagegen zeigt sich wiederum überall innerhalb der Fehlergrenzen constant.

Beide Refractionsausdrücke führen also im vorliegenden Falle zu übereinstimmenden Resultaten. Da auch das ältere Refractionsmaass hier stark ansteigende Werthe ergiebt, während es sonst in der Regel (aber freilich keineswegs ausnahmslos) abnehmende Werthe liefert, so würde es nach der Refraction allein allerdings den Anschein haben können, dass bei der Erwärmung bis auf ca. 71° eine Enolisirung, ein Zuwachs um eine Aethylenbindung unter Lösung einer Carbonylsauerstoffbindung, stattfindet, was sogar mit der Grösse des gefundenen Increments, 1,2 für die neuere Refractionsconstante und 1,7 für die alte, sehr gut stimmen würde. Dass aber diese aus chemischen Gründen höchst unwahrscheinliche Annahme (denn der fragliche Körper besitzt schon bei Lufttemperatur die Oxycrotonsäureform) auch physikalisch nicht zulässig, ja

geradezu unmöglich ist, wird erst durch das Verhalten der Dispersion ersichtlich. Beide Dispersionsausdrücke ergeben übereinstimmend und unanfechtbar, dass keine Structuränderung beim Erwärmen stattfindet.

Aus der Aenderung der Molekularrefraction mit der Temperatur lässt sich also, auch wenn beide Maassausdrücke zur Controlle herangezogen werden, auf eine Aenderung der Constitution nicht in zuverlässiger Weise schliessen. Nur falls zugleich eine Aenderung der Molekulardispersion in demselben Sinne und von der gleichen Grössenordnung erfolgt, wäre ein solcher Schluss gerechtfertigt.

Vergleichen wir nun die beobachteten Molekularrefractionen — und zwar die niedrigsten Werthe, da mit ansteigender Temperatur eine Zunahme stattfindet — mit den berechneten Constanten, indem wir uns zunächst an den jetzt gebräuchlicheren neuen Refractionsausdruck $\mathfrak{M} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ halten, welcher in der Tabelle 6a benutzt ist.

Der von Michael und von Claisen für den vorliegenden Körper angenommenen Constitution einer Oxycrotonsäureverbindung entspricht die unter (A) angegebene Saturationsformel $C_9H_{14}O^<_3O''_2$ ⊦. Die von dieser verlangten Werthe für die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_a$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ stimmen nun, wie ersichtlich, mit den für das Präparat IV beobachteten (und also auch für alle übrigen bei gewöhnlicher Temperatur) befriedigend überein. Die für das betreffende Molekulargewicht (202) zulässige Fehlergrösse beträgt ca. 0,6, welchen Betrag die thatsächliche Differenz in keinem Falle erreicht. Auch hier wieder ergiebt die beobachtete Molekularrefraction etwas grössere, die beobachtete Melokulardispersion dagegen die Rechnung erheblich überschreitende Werthe, was wohl, wie in dem schon vorher erwähnten Falle, auf die Zusammendrängung stark dispergirender Gruppen, hier $\begin{matrix} C{=}CH.CO \\ | \\ O.CO \end{matrix}$, zurückzuführen ist. Wir werden in der That alsbald sehen, dass alle diese Gruppe enthaltenden Verbindungen sich durch eine besonders starke Dispersion auszeichnen.[1])

[1]) Man vergleiche den vorigen Abschnitt bei Aethylidenacetessigester. Nach früheren Untersuchungen verhält sich Crotonsäure und Methacryl-

Berechnet man nun die spectrometrischen Constanten unter der Annahme, dass der vorliegende Körper durch Eintritt des Carbäthoxyls in den primären Acetessigester entstanden ist, also die Structur $\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

$$CH_3.CO.C(CO_2C_2H_5)_3 = C_{12}H_{18}O_7,$$

vom Molekulargewicht 274, entstehend durch Eintritt von zwei $CO_2C_2H_5$-Gruppen an Stelle von beiden Wasserstoffatomen der Methylengruppe im Acetessigester:

$$2C_6H_9O_3Na + 2ClCO_2C_2H_5 = C_6H_8O_3(CO_2C_2H_5)_2 + C_6H_{10}O_3 + 2NaCl.$$

Diese zuerst von Claisen für möglich gehaltene, dann aber verworfene Annahme ist von Nef[1]) wieder aufgegriffen und ihre Richtigkeit mit Bestimmtheit behauptet worden. Claisen[2]) hat dann diese Annahme durch wiederholte Bestimmungen des Molekulargewichts, sowohl mittelst der Dampfdichte, wie mittelst der Gefrierpunktserniedrigung, unumstösslich widerlegt und seinen zwingenden Argumenten hat sich schliesslich auch Nef[3]) nicht entziehen können.

Es ist nun die spectrometrische Bestimmung, wie ich dies bereits früher mehrfach gezeigt habe, ebenfalls zur Controle der Molekulargrösse benutzbar, ähnlich wie die bisher üblichen Methoden: Dampfdichte, Gefrierpunktserniedrigung u. s. w. Auch an dem vorliegenden Körper lässt sich dies erweisen.

Ermittelt man z. B. für das Präparat I und II bei $t^0 = 23{,}9^0$ aus der beobachteten specifischen Refraction $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$ die molekulare $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$, indem man für das Molekulargewicht P nicht den Werth 202, sondern 274 einführt und vergleicht man die so gefundenen (beobachteten) Werthe mit denjenigen, welche sich aus der diesem Molekulargewicht entsprechenden Constitution und der Saturationsformel $C_{12}H_{18}O^{<}_{3}O''_{4}$ theoretisch ergeben (berechnete Summe der Atomrefractionen), so zeigt sich für den vorliegenden Körper das Folgende:

Tabelle 7.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Beobachtet für $C_{12}H_{18}O_7$ I . . .	66,08	66,46	—
„ „ „ II	66,06	66,44	2,09
berechnet „ $C_{12}H_{18}O^{<}_{3}O''_{4}$ . . .	62,51	63,13	1,50

Der gänzliche Mangel an Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten spectrometrischen Constanten

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. **266**, 105 (1891).
[2]) L. Claisen, Ber. **25**, 1760 (1892).
[3]) J. U. Nef, Ann. Chem. **276**, 200 (1893).

lehrt, dass die angenommene Molekulargrösse nicht die wahre ist. Da hingegen die unter Zugrundelegung des Molekulargewichts 202 sich ergebenden Beobachtungsdaten, wie wir vorhin sahen, übereinstimmen mit den von der Saturationsformel $C_9H_{14}O{<}_3O''_2$ ⊧ verlangten, so ist damit auch die Richtigkeit des entsprechenden Molekulargewichts (202) bestätigt.

Der Nachweis, dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester der letztere in der tautomeren Form, als Oxycrotonsäurederivat reagirt, ist von Michael auch ausgedehnt worden auf die monalkylirten Acetessigester[1]). Er hat gezeigt, dass hierbei aus Methylacetessigester, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, nicht $CH_3.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}(CH_3).CO_2C_2H_5$, sondern $CH_3.\underset{\displaystyle O.CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}C(CH_3).CO_2C_2H_5$ entsteht und ebenso aus dem Aethylacetessigester der Körper $CH_3.\underset{\displaystyle O.CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}C(C_2H_5).CO_2C_2H_5$.

Das spectrometrische Verhalten dieser mir von Hrn. Michael freundlichst zur Verfügung gestellten Verbindungen hat seine Schlussfolgerungen durchaus bestätigt, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 8.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_{10}H_{16}O{<}_3O''_2$ ⊧ (I) .	52,76	53,16	1,40
α-Methyl-β-oxycarbäthoxyl-αβ-crotonsaures Aethyl, beobachtet	52,54	52,81	1,53
berechnet für $C_{10}H_{16}O{<}_2O''_3$ (II) .	51,59	52,05	1,25
Differenz, beobachtet — I	— 0,22	— 0,35	+ 0,13
Differenz, beobachtet — II	+ 0,95	+ 0,76	+ 0,28
Berechnet für $C_{11}H_{18}O{<}_3O''_2$ ⊧ (III) .	57,33	57,76	1,52
α-Aethyl-β-oxycarbäthoxyl-αβ-crotonsaures Aethyl, beobachtet	57,44	57,75	1,68
berechnet für $C_{11}H_{18}O_2O''_3$ (IV) .	56,16	56,66	1,36
Differenz, beobachtet — III . . .	+ 0,11	— 0,01	+ 0,16
Differenz, beobachtet — IV. . . .	+ 1,28	+ 1,09	+ 0,32

[1]) A. Michael, Am. Chem. J. 14, 506 ff. (1892).

In allen Fällen zeigt sich hier zwischen den beobachteten Werthen und den für die Oxycrotonsäureform berechneten eine befriedigende Uebereinstimmung, namentlich in Bezug auf die Refraction, während die Dispersion, wie in den vorher discutirten analogen Fällen, stets etwas zu grosse Werthe geliefert hat. Viel grösser sind dagegen die Differenzen der Beobachtungen gegenüber den von den Ketoformen verlangten theoretischen Constanten, auch hinsichtlich der Dispersion. Es kann hiernach kein Zweifel sein, dass die carbäthoxylirten, monalkylirten Acetessigester ebenfalls, wie die nicht alkylirten, der Enolform angehören — nicht Ketonsäureester, sondern Oxycrotonsäureester-Derivate darstellen.

Unter den in diesen Abschnitt gehörigen Verbindungen ist schliesslich noch der mir von Hrn. Claisen zur Untersuchung übergebene Körper zu erwähnen, welcher durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester entsteht:

$$C_6H_{10}O_3 + NH_3 = H_2O + C_6H_{11}O_2N.$$

Ob dieser Körper den β-Imidobuttersäureester,

$$CH_3 . \underset{\underset{NH}{\|}}{C} . CH_2 . CO_2C_2H_5,$$

oder den β-Aminocrotonsäureester, $CH_3 . \underset{\underset{NH_2}{|}}{C}{=}CH . CO_2C_2H_5$,

darstellt, ist bisher durch chemische Untersuchungen nicht sicher entschieden.[1]) Perkin, der ihn sowohl in Bezug auf magnetische Rotation, als auch in Bezug auf Refraction und Dispersion untersuchte[2]), schreibt ihm, gestützt auf seine Befunde, die zweite Constitutionsformel zu. Meine Messungen haben diesen Schluss Perkin's bestätigt. Sie ergaben nämlich:

Tabelle 9.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
β-Amino-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	$C_6H_{11}O_2N$	36,81	37,12	2,22

[1]) Collie, Ann. Chem. **226**, 320 (1884).
[2]) W. H. Perkin, Chem. Soc. **1892**, 828,859.

Noch unveröffentlichte Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs lieferten mir nämlich als Atomrefraction dieses Elements in primären Aminen:

$$r_\alpha = 2{,}33\,, \quad r_{Na} = 2{,}47\,, \quad r_\gamma - r_\alpha = 0{,}08.$$

Hiernach lässt sich berechnen, welche Molekularrefraction und -dispersion der vorliegenden Substanz unter der Annahme der einem Amin des Crotonsäureesters entsprechenden Saturationsformel $C_6H_{11}O^{<}O''N \models$ zukommen sollte. Dagegen sind die zur Ermittelung der spectrometrischen Constanten der Carbimidgruppe, $C{=}NH$, unternommenen Arbeiten noch nicht abgeschlossen. So viel ist jedoch jetzt schon sicher, dass die doppelte Stickstoff - Kohlenstoffbindung in der Regel bei weitem keinen so starken Zuwachs der spectrometrischen Constanten bewirkt, als die doppelte Verkettung der Kohlenstoffatome. Würde demnach in dem in Rede stehenden Körper der Imidobuttersäureester vorliegen, so müssten Molekularrefraction und -dispersion niedriger gefunden werden als die für Aminocrotonsäureester berechenbaren Werthe.

Für aminocrotonsaures Aethyl ergiebt nun die Rechnung mit Benutzung der für den Aminstickstoff angegebenen Constanten:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_6H_{11}O^{<}O''N \models$	34,48	34,71	1,04.

Wie man sieht, sind die vorher zusammengestellten Beobachtungsdaten nicht kleiner, sondern sogar noch erheblich grösser als die für die Crotonsäureform berechneten Zahlenwerthe. Der fragliche Körper kann demnach kein Imidobuttersäureester sein und es bleibt dann nur übrig, ihn als Aminocrotonsäureester anzusprechen. Merkwürdig ist die enorme Dispersion der Substanz, welche um mehr als das Doppelte die berechnete übersteigt. Perkin hat ebenfalls, sowohl in Bezug auf Dispersion und Refraction, wie hinsichtlich der magnetischen Rotation viel zu grosse Werthe gefunden. Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich gegenwärtig nicht mit Sicherheit angeben, doch hat Perkin mit Recht darauf hingewiesen, dass der Aminocrotonsäureester in diesem Verhalten an die aromatischen Amine erinnert, welche, wie Anilin etc., ebenfalls merkwürdig grosse spectrometrische und auch ebensolche Ro-

tationsconstanten aufweisen. Nun ist aber in dem Aminocrotonsäureester die Amingruppe NH_2 ebenso wie in dem Anilin und seinen Homologen mit einer Aethylengruppe direct verbunden. Dass diese directe Verkettung des Stickstoffs mit dem ungesättigten Kohlenstoffatom die spectrometrischen Constanten bedeutend erhöht, ist aber sicher. Ich werde bei einer späteren Gelegenheit zeigen, dass z. B. das Benzylamin beträchtlich geringere Refractions- und Dispersionsconstanten besitzt, als die ihm isomeren Toluidine, und ähnliche Fälle sind mehrere beobachtet worden. Wie also die Anlagerung von CO-Gruppen an eine Aethylenbindung die Refraction und Dispersion deutlich erhöht — auch in der aliphatischen Reihe, wie wir vorhin nachwiesen — so wird vermuthlich auch die Gruppe $\begin{array}{c} C\!=\!C \\ | \\ NH_2 \end{array}$ nicht nur bei aromatischen, sondern auch bei aliphatischen Körpern in demselben Sinne wirken. D es würde also das eigenartige spectrometrische Verhalten des Aminocrotonsäureesters zu erklären geeignet sein. Ob diese Umstände zur Erklärung hinreichen, muss die Zukunft lehren.

X. Andere Pseudoketoderivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigester).

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass bei Einführung der negativen Carbäthoxylgruppe in den Acetessigester Tautomerisation desselben erfolgte. Die primäre Ketomethylengruppe lagerte sich um in die Aethenolgruppe

$$CO.CH_2 \longrightarrow C(OH))\!=\!CH \quad ; \quad CO.CHR \longrightarrow C(OH)\!=\!CR,$$

indem zugleich das labile, zum Sauerstoff gewanderte Wasserstoffatom durch $CO_2C_2H_5$ ersetzt wurde.[1]).

---

[1]) Es mag hier unerörtert bleiben, ob die Tautomerisation schon bei Einführung des Metallatoms in den Acetessigester erfolgt. In diesem Falle wäre die Einwirkung der Halogenalkyle und des Chlorkohlensäureesters keine analoge:

$$\left.\begin{array}{c} CH_3.\underset{ONa}{C}\!=\!CH.CO_2R + JR' = CH_3.\overset{J}{\underset{ONa}{C}}.\overset{R'}{CH}.CO_2R = NaJ + \\ CH_3.CO.CHR'.CO_2R \end{array}\right\} \quad (I)$$

Es fragt sich nun, in welcher Weise ein Körper constituirt sein würde, welcher sich von dem Acetessigester durch Substitution des positiven Methyls gegen ein negatives Radical, z. B. wieder Carbäthoxyl, ableitet:

$(CH_3).CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ $(C_2H_5O.CO).CO.CH_2.CO.OC_2H_5$.

Die letztere Structur wird bekanntlich dem Oxalessigester zugeschrieben. Wir wollen untersuchen, ob sie der Wahrheit entspricht. Die folgende Tabelle giebt hierüber Auskunft.

Tabelle 10.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_8H_{12}O^<_2O''_3$ (I) .	42,45	42,85	1,03
neutr. oxalessigsaures Aethyl, beob. .	43,38	43,63	1,39
berechnet für $C_8H_{12}O'O^<_2O''_2$ ⊦ (II) .	43,46	43,79	1,19
Differenz, beobachtet — I	+ 0,93	+ 0,78	+ 0,36
Differenz, beobachtet — II	— 0,08	— 0,16	+ 0,20

Die der obigen Structur entsprechende Saturationsformel I wird also absolut nicht bestätigt, während die ein Hydroxylsauerstoff O′ und eine Aethylenbindung enthaltende Formel II in Bezug auf die Molekularrefractionen fast vollkommene Uebereinstimmung zeigt. Der Oxalessigester besteht somit nicht in der primären Ketoform, sondern in der enolisirten:

$C_2H_5.O.CO.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5.O.CO.C(OH)=CH.CO.OC_2H_5$.

Es liegt Oxyfumarsäure — oder Oxymaleïnsäureester vor. Die Gegenwart der Gruppe $CO.C=C.CO$ erklärt auch die auffallend starke Dispersion des Körpers.

Der von Claisen ausgesprochene Satz, *dass die Einführung von negativen Gruppen in tautomerisirbare Verbindungen die Umlagerung in die Hydroxylform (Enolisirung) begünstigt*[1]), bewährt sich also auch im vorliegenden Falle. Wir werden diesen wichtigen Grundsatz in den vorliegenden Untersuchungen durchgehends bestätigt finden.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.\underset{\dot{O}Na}{C}=CH.CO_2R + Cl.CO_2R = NaCl + CH_3.\underset{\dot{O}.CO_2R}{C}=CH.CO_2R. \end{array}\right\} \text{(II)}$$

Reaction I bestünde also aus zwei Phasen, zuerst Addition und dann intramolekulare Abspaltung von Jodnatrium unter Retrotautomerisation (Ketisirung). Reaction II bestünde dagegen in einfachem Austausch von Metall gegen Carbäthoxyl.

[1]) L. Claisen, Ber. **25**, 1763 (1892); Ann. Chem. **277**, 206 (1893).

Der Gedanke liegt nahe, dass auch die α- und die γ-Halogenacetessigester, und vielleicht sogar die freie Acetessigsäure, welche anstatt des schwach negativen Carbäthoxyls das stark negative Carboxyl enthält, enolisirt sein könnten[1]):

$CH_3 . C(OH)=CCl . CO . OC_2H_5$ $CH_2Cl . C(OH)=CH . CO . OC_2H_5$

$CH_3 . C(OH)=CH . CO . OH.$

Von Interesse wäre es ferner, festzustellen, ob die primäre Ketoform des Oxalessigesters nicht vielleicht in den C-alkylirten Abkömmlingen desselben vorliegt, worauf bestimmte Anzeichen hindeuten (man vergleiche weiter unten bei Acetmalonester, Abschnitt XII.).[2])

XI. Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Malonsäure.

Dass die Ester der Bernsteinsäure die Structurformel $RO . CO . CH_2 . CH_2 . CO . OR$ und die der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) die Formel $RO . CO . CH(CH_3) . CH_2 . CO . OR$ besitzen, ist wohl kaum jemals bezweifelt worden. Für die Ester der nächst niederen homologen Säure, der Malonsäure, ist dagegen mehrfach anstatt der gewöhnlich angenommenen Constitution $RO . CO . CH_2 . CO . OR$ die tautomere Form

$$RO . CO . CH=C\begin{matrix}OH\\OR\end{matrix}$$

in Betracht gezogen worden.

In der folgenden Tabelle 11 sind die spectrometrischen Constanten einer Reihe von Estern, neutralen wie sauren, der drei genannten Säuren zusammengestellt und hieraus ergiebt sich unzweifelhaft, dass die Malonsäureester echte Homologe der Bernsteinsäure und Methylbernsteinsäure sind, denen allen die Constitution regelrechter Ester zweibasischer Säuren zukommt. Die für die Methylbernsteinsäureester mitgetheilten Zahlen sind einer meiner früheren Publicationen[3]) entnommen.

---

[1]) Hervorzuheben ist aber, dass der Chlormalonsäureester keine Andeutung von Enolisation zeigt (man vergleiche den folgenden Abschnitt XI).

[2]) Es könnte möglicher Weise auch alkylirter Oxalessigester von äthoxalirtem Alkylessigester verschieden sein, z. B.:

$RO . CO . CO . \underset{R'}{CH} . CO . OR$ und $RO . CO . C(OH)=\underset{R'}{C} . CO . OR.$

Auch O-Bindung des Alkyls R' wäre möglich.

[3]) J. W. Brühl, dies. Journ. [2] **47**, 274; Ber. **26**, 337 (1893).

In keinem einzigen Falle ist auch nur eine Andeutung von Tautomerisation, der Gegenwart von Aethylenbindungen vorhanden, in welchem Falle die beobachteten Constanten bedeutend grösser als die von den angenommenen Saturationsformeln verlangten hätten ausfallen müssen, während sie, wenigstens in Bezug auf die Refraction, nur in einem einzigen Falle um einen ganz geringen Betrag grösser, sonst durchgehends sogar kleiner gefunden worden sind.

Tabelle 11.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Neutr. bernsteinsaures Methyl . . .	32,82	32,96	0,76
berechnet für $C_6H_{10}O^<_2O''_2$	33,19	33,46	0,79
Differenz	−0,37	−0,50	−0,03
saures methylbernsteinsaures o-Methyl	32,98	33,13	0,80
berechnet für $C_6H_{10}O'O^<O''_2$	33,04	33,29	0,80
Differenz	−0,06	+0,16	0,00
neutr. methylbernsteinsaures Methyl .	37,74	37,90	0,87
berechnet für $C_7H_{12}O^<_2O''_2$	37,76	38,06	0,90
Differenz	−0,02	−0,16	−0,03
saures methylbernsteinsaures o Aethyl	37,56	37,73	0,89
berechnet für $C_7H_{12}O'O^<O''_2$	36,61	37,90	0,91
Differenz	−0,05	−0,17	−0,02
neutr. bernsteinsaures Aethyl . . .	42,01	42,19	0,99
berechnet für $C_8H_{14}O^<_2O''_2$	42,33	42,66	1,01
Differenz	−0,32	−0,47	−0,02
neutr. methylbernsteinsaures o-Aethyl-al-Methyl	42,48	42,66	1,02
berechnet für $C_8H_{14}O^<_2O''_2$	42,33	42,66	1,01
Differenz	+0,15	0,00	+0,01
neutr. malonsaures Methyl	28,44	28,56	0,68
berechnet für $C_5H_8O^<_2O''_2$	28,62	28,85	0,68
Differenz	−0,18	−0,29	0,00
neutr. malonsaures Aethyl	37,75	37,92	0,91
berechnet für $C_7H_{12}O^<_2O''_2$	37,76	38,06	0,90
Differenz	−0,01	−0,14	+0,01
neutr. chlormalonsaures Aethyl . . .	41,96	42,15	1,07
berechnet für $C_7H_{11}ClO^<_2O''_2$ . . .	42,67	43,01	1,04
Differenz	−0,71	−0,86	+0,03

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist überall befriedigend. Nur bei der letzten Verbindung, dem chlormalonsauren Aethyl, ist die Differenz eine erheblichere. Sie erklärt sich hier dadurch, dass dem Körper, wie schon Conrad und Bischoff[1]), die ihn zuerst darstellten, bemerkten, eine chlorreichere Substanz in kleiner Menge beigemengt ist, deren vollkommene Abscheidung durch fractionirte Destillation nicht gelingt. Da nun die Chlorirung das Brechungsvermögen herabdrückt, so mussten etwas zu niedrige Zahlen gefunden werden, wie es thatsächlich der Fall ist. Auf alle Fälle ergiebt sich aber auch hier, dass eine Umlagerung in eine ungesättigte Verbindung ganz sicher nicht stattfindet.[2])

XII. Acetylirte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure.

Es wurden die drei folgenden Körper untersucht:

1. Acetylmalonsäureester, erhalten durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonester.

2. Diacetylmalonsäureester, auf demselben Wege und gleichzeitig mit dem vorigen Körper entstehend.

Diesen beiden Verbindungen werden die Structurformeln $CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5)_2$ und $(CH_3 . CO)_2C(CO . OC_2H_5)_2$ zugeschrieben.[3])

3. Acetyläthylmalonsäureester, gebildet aus Natriumäthylmalonsäureester durch Einwirkung von Chloracetyl. Für diese Substanz nimmt Michael[4]) die entsprechende Constitution: $CH_3 . CO . C(C_2H_5)(CO . OC_2H_5)_2$ an.

Die spectrometrische Untersuchung hat diese Gleichartigkeit der Structur bei den drei Körpern nicht bestätigt, vielmehr ergeben, dass sie alle drei verschieden constituirt sind. Es haben sich gerade durch diese Verbindungen sehr interessante Einblicke in die Desmotropieerscheinungen gewinnen lassen.

In der nächsten Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Beobachtungen zusammengestellt, zugleich mit denjenigen Con-

---

[1]) M. Conrad u. C. A. Bischoff, Ann. Chem. 209, 221 (1881).

[2]) Hierdurch wird auch die Enolform der α- und der γ-Halogenacetessigester weniger wahrscheinlich (man vergleiche den Schluss von Abschnitt X, Seite 178).

[3]) A. Michael, Am. Chem. J. 14, 495 ff. (1892).

[4]) A. a. O. S. 503.

stanten, welche sich aus den in Betracht kommenden Structurformeln, resp. Saturationsformeln der Rechnung gemäss erwarten lassen.

Tabelle 12.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
n. acetylmalonsaures Aethyl, beob. .	48,60	48,88	1,58
berechnet für $C_9H_{14}O^<_2O''_3$ . . (I)	47,02	47,45	1,14
Differenz, beobachtet — I	+1,58	+1,43	+0,44
berechnet für $C_9H_{14}O'O^<_2O''_2 \models$. (II)	48,04	48,39	1,30
Differenz, beobachtet — II	+0,56	+0,49	+0,28
n. acetyläthylmalonsaures Aethyl, beob.	56,22	56,47	1,39
berechnet für $C_{11}H_{18}O^<_2O''_3$. (III)	56,16	56,66	1,36
Differenz, beobachtet — III . . .	+0,06	—0,19	+0,03
berechnet für $C_{11}H_{18}O'O^<_2O''_2 \models$. (IV)	57,18	57,60	1,52
Differenz, beobachtet — IV	—0,96	—1,13	—0,13
n. diacetylmalonsaures Aethyl, beob. .	58,61	58,94	1,86
berechnet für $C_{11}H_{16}O^<_2O''_4$. (V)	56,29	56,84	1,37
Differenz, beobachtet — V	—2,32	—2,10	+0,49
berechnet für $C_{11}H_{16}O'_2O^<_2O''_2 \models_2$ (VI)	58,31	58,72	1,70
Differenz, beobachtet — VI . . .	+0,30	+0,22	+0,16

Bei dem ersten Körper, dem neutralen acetylmalonsauren Aethyl, zeigt sich sogleich, dass seine Constitution der angenommenen Saturationsformel $C_9H_{14}O^<_2O''_3$ nicht entspricht. Die beobachteten Werthe sind viel grösser als die verlangten. Die entsprechende Structurformel:

$$\begin{array}{c} CH_3 . CO . CH . CO . OC_2H_5 \\ \dot{C}O . OC_2H_5 \end{array}$$

wäre diejenige eines α-Carbäthoxylacetessigesters. Man hat früher geglaubt, dass das Einwirkungsprodukt von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester diese Constitution besässe und die Identität des so gebildeten mit dem aus Chloracetyl und Natriummalonsäureester entstehenden Acetylmalonsäureesters angenommen. Beide Annahmen sind unrichtig. Weder sind die beiden Verbindungen identisch, noch kommt einer derselben die eben erwähnte Constitution zu.

Wir haben im Vorstehenden gesehen, dass dem aus Natracetessigester gebildeten Körper die Constitution eines Carbäthoxyl-Oxycrotonsäureesters

$$\begin{array}{c} CH_3 . C{=}CH . CO . OC_2H_5 \\ \dot{O} . CO . OC_2H_5 \end{array}$$

entspricht. Dass er mit dem Acetylmalonsäureester nicht identisch ist, wurde von Claisen und von Michael durch die Verschiedenheit des Siedepunktes und der chemischen Eigenschaften nachgewiesen. Besonders bemerkenswerth ist, dass der letztere Körper alkalilöslich, eine ausgesprochene Säure ist, und mit Eisenchlorid eine intensive Färbung liefert, während der Carbäthoxyloxycrotonsäureester neutral reagirt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Die beiden Verbindungen sind, wie sich aus ihrem sprectrometrischen Verhalten unzweifelhaft ergiebt, nicht sättigungsisomer, sondern stellungsisomer, denn Refraction und Dispersion sind nahezu ganz identisch:

	t^0	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
β-Oxycarbäthoxyl-$\alpha\beta$-crotonsaures Aethyl	23,9	48,70	48,98	1,54
n. acetylmalonsaures Aethyl	26,0	48,60	48,88	1,58

Das acetylmalonsaure Aethyl muss hiernach ebenfalls eine Aethylenbindung enthalten, und bei Bildung des Körpers ist somit eine Tautomerisation erfolgt. Durch eine derartige Umwandlung kann nun eine Substanz von der primären Structur

$$CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5)_2$$

übergehen in zwei Enolformen, nämlich:

I. II.

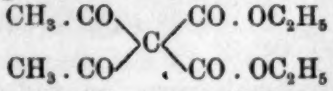
$CH_3 . C(OH)=C(CO . OC_2H_5)_2$ oder $CH_2=C(OH) . CH(CO . OC_2H_5)_2$.

Beiden kommt dieselbe Saturationsformel $C_9H_{14}O'O^<_2O''_2$ ⊨ zu, und die von dieser verlangten Werthe der Molekularrefraction stimmen, wie aus Tabe 12 ersichtlich, mit den Beobachtungen hinreichend überein. Die Beobachtungen ergeben aber, namentlich in Hinsicht auf die Dispersion, auch hier wieder grössere Werthe, entsprechend der Gegenwart der Gruppe $C=C\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$.

Welche der beiden Structurformeln die in diesem Falle zutreffende ist, lässt sich gegenwärtig nicht mit Bestimmtheit entscheiden, denn obwohl die mit I bezeichnete auf den ersten Blick als die wahrscheinlichere erscheint, ist die andere doch keineswegs von der Hand zu weisen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

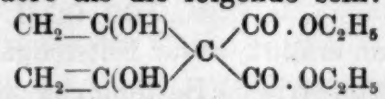
Gleichzeitig mit dem acetylmalonsauren Aethyl entsteht das diacetylmalonsaure Aethyl, welches in Tabelle 12 an dritter Stelle angeführt ist. Wenn nun der erstgenannte Körper, wie

wir sahen, durch Tautomerisation eine Aethylenbindung acquirirt, so lag es von vornherein nahe, anzunehmen, dass auch der Diacetylester seine primäre Structur:



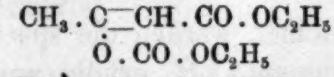
nicht beibehält. In der That ergab die spectrometrische Bestimmung die vollständige Unmöglichkeit der entsprechenden Saturationsformel $C_{11}H_{16}O^{<}_{2}O''_{4}$ und die Grösse der Differenzen deutete sogleich auf die Gegenwart von zwei Aethylenbindungen hin. In der Saturationsformel $C_{11}H_{16}O'_{2}O^{<}_{2}O''_{2}\,\dot{+}_{2}$ ist denn auch offenbar die Zusammensetzung des Körpers richtig ausgedrückt, wie dies aus der nahen Uebereinstimmung der verlangten mit den beobachteten Constanten hervorgeht.

Der Acetylmalonsäureester erlangt also durch Tautomerisation eine und der Diacetylmalonsäureester ebenso zwei Aethylenbindungen. Die Constitution des letzteren kann aber alsdann keine andere als die folgende sein:



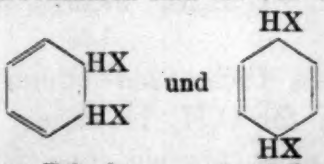
Die $\beta\gamma$-Stellung der Aethylenbindung, in der Regel labil, erweist sich also hier, wo die $\alpha\beta$-Stellung überhaupt nicht möglich ist, als stabil.[1])

Der Diacetylmalonsäureester ist neutral und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Ebenso ist, wie vorher erwähnt, der Oxycarbäthoxylcrotonsäureester:



neutral und gegen Eisenchlorid indifferent. Beiden fehlt die charakteristische Gruppe CO.CH.CO mit dem labilen Wasserstoffatom. Dagegen ist der Monacetylmalonsäureester eine ausgesprochene Säure und röthet Eisenchlorid. Hiernach könnte man in demselben die Gegenwart der eben erwähnten charak-

[1]) Labile $\beta\gamma$-Dicarbonsäuren sind die von v. Baeyer erhaltenen



Δ3,5-Dihydrophtalsäure und Δ2,5-Dihydroterephtalsäure.

terischen Gruppe vermuthen und es würde dann von den beiden Structurformeln des Acetylmalonesters:

I. $CH_3 . C(OH)=C\begin{matrix}CO . OC_2H_5\\CO . OC_2H_5\end{matrix}$ II. $CH_2=C(OH) . CH\begin{matrix}CO . OC_2H_5\\CO . OC_2H_5\end{matrix}$

die zweite die wahrscheinlichere, in welcher, dem Diacetylmalonester ganz entsprechend, die Aethylenbindung ebenfalls in der $\beta\gamma$-Stellung sich befindet, ferner aber die Gruppe CO.CH.CO vorhanden ist. Immerhin werden noch weitere Erfahrungen nöthig sein, um mit Bestimmtheit zwischen den beiden Formeln entscheiden zu können.

Durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Natriumverbindung des Aethylmalonsäureesters entsteht das acetyläthylmalonsaure Aethyl. Man hätte nun erwarten oder wenigstens für möglich halten können, dass auch hier die ursprüngliche Verbindung:

$$CH_3 . CO . C(C_2H_5)\begin{matrix}CO . OC_2H_5\\CO . OC_2H_5\end{matrix}$$

eine Tautomerisation erfährt, unter Entstehung einer Aethylengruppe. Die spectrometrische Bestimmung hat jedoch gezeigt, dass dies nicht der Fall ist.

Die an zweiter Stelle in Tabelle 12 angeführten Beobachtungen für acetyläthylmalonsaures Aethyl ergeben zunächst mit Sicherheit, dass diese Substanz, von der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_5$, nicht homolog ist dem acetylmalonsauren Aethyl, $C_9H_{14}O_5$.

In homologen Reihen werden die spectrometrischen Constanten für das Increment C_2H_4 erhöht um folgende Beträge:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
9,14	9,21	0,22

Dagegen ergeben die Beobachtungen:

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
n. acetylmalons. Aethyl .	$C_9H_{14}O_5$	48,60	48,88	1,58
n. acetyläthylmalonsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O_5$	56,22	56,47	1,39
Differenz für C_2H_4 .		7,62	7,59	−0,19

Die beobachteten Differenzen stimmen daher mit den Homologiedifferenzen für C_2H_4 in Bezug auf die Molekularrefraction durchaus nicht überein, und für die Dispersion ist sogar ein negativer Werth gefunden worden — ein ganz un-

mögliches Resultat. Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass die beiden Verbindungen nicht homolog, sondern von verschiedener Natur sind.

Für die Structur $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CO.OC_2H_5)_2$, entsprechend der Saturationsformel $C_{11}H_{18}O'_2O''_3$, ergiebt nun die Rechnung Werthe, welche mit den beobachteten vortrefflich übereinstimmen, während für eine desmotrope, enolisirte Substanz $C_{11}H_{18}O'O'_2O''_2$ ⊦ sich überall beträchtliche Abweichungen zeigen. Dem acetyläthylmalonsauren Aethyl kommt daher die erste, primäre Structur zu.[1])

Dieser Körper ist mit dem carbäthoxyl-äthylacetessigsauren Aethyl (recte, carbäthoxyl-äthyl-oxycrotonsauren Aethyl)

$$CH_3.C{=}C(C_2H_5).CO.OC_2H_5$$
$$\dot{O}.CO.OC_2H_5$$

sättigungsisomer, wie sich auch aus der Vergleichung der spectrometrischen Daten unmittelbar ergiebt:

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Acetyläthylmalonester	$C_{11}H_{18}O'_2O''_3$	56,22	56,47	1,39
Carbäthoxyl-äthyl-oxycrotonester	$C_{11}H_{18}O'_3O''_2$ ⊦	57,44	57,75	1,68

Fassen wir nun die im vorliegenden Abschnitte erörterten Erfahrungen zusammen, so ergiebt sich, dass der primäre Acetylmalonester, identisch mit α-Carbäthoxylacetessigester:

$$CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5$$
$$\dot{C}O.OC_2H_5,$$

bisher nicht bekannt und wahrscheinlich im freien Zustande überhaupt nicht existenzfähig ist. Es existiren dagegen von den desmotropen Formen:

I. $CH_3.C{=}CH.CO.OC_2H_5$, $\dot{C}.CO.OC_2H_5$

II. $CH_3.C(OH){=}C{-}CO.OC_2H_5$, $\dot{C}O.OC_2H_5$

III. $CH_2{=}C(OH).CH.CO.OC_2H_5$, $\dot{C}O.OC_2H_5$

vielleicht alle drei. Die erste stellt den carbäthoxylirten Acetessigester dar, eine der beiden anderen kommt dem bekannten acetylirten Malonester zu.

---

[1]) Es wäre von Werth zu prüfen, ob der äthylirte Acetmalonester mit dem acetylirten Aethylmalonester ident oder isomer ist, da neben der Form $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CO.OC_2H_5)_2$ auch die Formen $CH_3.C(OC_2H_5){=}C(CO.OC_2H_5)_2$ und $CH_2{=}C(OC_2H_5).CH(CO.OC_2H_5)_2$ möglich erscheinen.

Der primäre, ketisirte Acetylmalonester ist dagegen beständig in den Derivaten, in welchen das mobile Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt ist:

$CH_3 . CO . \underset{\cdot}{C}H . CO . OC_2H_5$	$CH_3 . CO . \underset{\cdot}{C}(C_2H_5) . CO . OC_2H_5$
$CO . OC_2H_5$	$CO . OC_2H_5$
Acetylmalonester, unbeständig	Acetyläthylmalonester, beständig.

Dieses, zuerst überraschende Resultat wird bei näherer Ueberlegung plausibel. Denn besässe der sogenannte Acetmalonester die obige Structur II, so wäre es selbstverständlich, dass dem acetylirten Aethylmalonester nicht die derivirende Enolform $CH_3 . C(OC_2H_5)=C(CO . OC_2H_5)_2$ zukommen könnte, da bei der Acetylirung des Natriumäthylmalonesters das Aethyl unmöglich vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandern würde. Allein auch für den Fall, dass die Structur III für den Acetmalonester die richtige ist, wäre es ganz gut denkbar, dass der Enolisirung der Acetylgruppe $CH_3 . CO$ in die „Isacetylgruppe" $CH_2=C(OH)$ im Aethylacetmalonester durch das positive, stabilisirende Aethyl Widerstand geleistet wird, sodass aus diesem Grunde ein Körper $CH_2=C(OH) . C(C_2H_5)(CO . OC_2H_5)_2$ nicht entsteht. Diese Isacetylgruppe ist dagegen in dem sogenannten Diacetylmalonester vorhanden, und sogar zwei Mal:

$$\begin{matrix} CH_2=C(OH) \\ CH_2=C(OH) \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix},$$

wonach derselbe richtiger als Diisacetylmalonester zu bezeichnen wäre.

Durch das Vorstehende ist, wie ersichtlich, der Claisen'sche Satz auf das Glänzendste bestätigt worden. Zugleich bestärkt die beobachtete stabilisirende Wirkung eingeführter Alkyle die vorher ausgesprochene Vermuthung, dass die alkylirten Oxalessigester möglicher Weise ebenfalls in den Ketoformen und nicht in den Enolformen bestehen.

XIII. Pseudoketone.

Im Abschnitt VI. ist gezeigt worden, dass die aliphatischen Monoketone, wie Aceton, Diäthylketon etc. keine Andeutung von Desmotropie erkennen lassen. Ebensowenig das Acetophenon. Die sogenannten α- oder 1,2-Diketone, wie Diacetyl u. s. w., und in gleicher Weise das Acetonylaceton, ein

γ- oder 1,4-Diketon, zeigen ebenfalls kein Bestreben zur Tautomerisation. Es ist ohne weiteres verständlich, dass die in diesen Klassen von Verbindungen vorkommenden Gruppen

$$>CH-CO-CH<$$
$$>CH-CO-CO-CH<$$
$$>CH-CO-CH_2-CH_2-CO-CH<$$

keine Neigung zur Umlagerung haben. Denn es fehlt ihnen allen die charakteristische Gruppe $CO-CH_2-CO$ oder $CO-CHR-CO$, d. h. ein zwischen Carbonylgruppen eingeschlossener Methylen- oder Methinrest, mit dadurch mobilisirtem Wasserstoff. Aehnlich verhalten sich auch die α- oder 1,2- und die γ- oder 1,4-Ketonsäuren oder ihre Ester (Pyrotraubensäure, Lävulinsäure).

Die β- oder 1,3-Ketonsäureester, wie z. B. der Acetessigester, sind aber, wie wir gesehen haben, im freien Zustande ebenfalls sicher Ketoverbindungen, obwohl sie die charakteristische Gruppe $CO.CH_2.CO$ oder $CO.CHR.CO$ enthalten. Allein sie sind im Stande, sich unter dem Einflusse verschiedener Agentien zu tautomerisiren und Enolabkömmlinge zu bilden.

Die Einführung oder Anhäufung negativer Substituenten begünstigt nämlich, wie wir sahen, die Enolisirung dieser tautomeren Verbindungen.[1]) Der carbäthoxylirte Acetessigester $CH_3.CO.\underset{\underset{CO.OR}{|}}{CH}.CO.OR$ existirt in dieser Form nicht, sondern nur in den enolisirten Formen. Die Verstärkung der negativen Eigenschaften der Substituenten wirkt aber in demselben Sinne, wie der Austausch der $CH_3.CO$-Gruppe im Acetessigester durch das negativere $C_2H_5.O.CO.CO$ ergab, wodurch die Enolform des Oxalessigesters gebildet wird. Nun haben alle bisherigen Erfahrungen und insbesondere die trefflichen

[1]) Die Wirkung basischer Körper, wie des Phenylhydrazins oder des Ammoniaks, ist keine gleichartige. Denn es erfolgt alsdann keine Tautomerisation zu Oxycrotonsäurederivaten, sondern es entstehen unter Abspaltung von Sauerstoff in Form von Wasser Abkömmlinge der Crotonsäure. Es vollzieht sich die Reaction, wie Collie (Ann. Chem. 226, 298 [1884]) und Kuckert (Ber. 18, 618 [1885]) nachwiesen, in folgender Weise:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2R + NH_3 = CH_3.\underset{\underset{H_2N}{|}}{C}.\underset{\underset{OH}{|}}{C}H.H.CO_2R = CH_3.\underset{\underset{H_2N}{|}}{C}=CH.CO_2R.$$

Arbeiten Claisen's gelehrt, dass die $C_2H_5.O.CO$-Gruppe schwächer negativ ist als $CH_3.CO$. Man kann demnach fast mit Sicherheit erwarten, dass durch Ersetzung des Carbäthoxyls im Acetessigester oder im Malonester durch Acetyl die Tendenz zur Enolisirung wachsen wird. Dies ist auch thatsächlich der Fall.

Substituirt man im Acetessigester den Rest $CO.OR$ durch $CO.CH_3$, so erhält man ein β- oder 1,3-Diketon

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3,$$

das Acetylaceton, welches sich voraussichtlich ganz anders verhalten wird als z. B. das Acetonylaceton,

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

Der Versuch hat diese Erwartung durchaus bestätigt.

In der folgenden Tabelle 13 sind die Beobachtungen, nebst den für die drei möglichen Saturationszustände „berechneten" Werthen zusammengestellt.

Um zu prüfen, ob etwa die Constitution des vorliegenden Körpers durch Erwärmung eine Veränderung erleide, wurden die Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, bei 16,7°, bei 42,7° und bei 72,4°. Nachdem die wieder erkaltete Substanz etwa drei Stunden sich überlassen blieb, wurden die Bestimmungen bei 18,1° wiederholt. Die specifischen Gewichte wurden sowohl mit dieser selben Probe, als auch mit einer zweiten, gleichartigen, aber nicht erhitzten, bestimmt. Die Zahlen ergaben sich als innerhalb der Fehlergrenzen identisch, nämlich:

$d_4^{20} = 0{,}9750$ (I) $\qquad d_4^{20} = 0{,}9745$ (II).

Tabelle 13a.

	Temp. t^0	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$
Acetylaceton, beobachtet	16,7	27,45	27,70	1,47	0,59
do. do.	42,7	27,74	27,99	1,44	0,58
do. do.	72,4	28,02	28,28	1,43	0,58
do. do.	18,1	27,42	27,68	1,48	0,60
berechn. für $C_5H_8O''_2$	—	25,31	25,49	0,66	—
do. do. $C_5H_8O'O''$ ⊨	—	26,32	26,43	0,82	—
do. do. $C_5H_8O'_2$ ⊨$_2$	—	27,33	27,37	0,98	—

Ebenso wie aus der unveränderten Dichte, so ergiebt sich auch aus den bei 16,7° ausgeführten und nach vorangegangenem

Erhitzen bei 18,1° wiederholten Bestimmungen der Molekularrefraction und -dispersion, dass der Körper durch Temperatursteigerung keine dauernde Veränderung erfährt. Die betreffenden Constanten sind, wie Tabelle 13a zeigt, fast absolut gleich.

Das Acetylaceton stellt nun entweder ein Diketon dar, von der Saturationsformel $C_5H_8O''_2$, oder ein Ketenol, $C_5H_8O'O''$ ⊧, oder endlich ein Dienol, $C_5H_8O'_2$ ⊧$_2$:

$C_5H_8O''_2$ = $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$
$C_5H_8O'O''$ ⊧ = $CH_3-CO-CH=C(OH)-CH_3$
$C_5H_8O'_2$ ⊧$_2$ = $CH_3-C(OH)=C=C(OH)-CH_3$ [1])

Vergleicht man die beobachteten Molekularrefractionen bei gewöhnlicher Temperatur mit den für die drei möglichen Saturationsformeln berechneten, so ergiebt sich sofort, dass weder die erste noch die zweite den Thatbestand ausdrücken kann, während die für die dritte verlangten Constanten mit den Beobachtungen ausgezeichnet übereinstimmen. Auch für die Dispersion ist in diesem Falle die Abweichung am geringsten. Die Dispersion ist enorm und zeigt ebenso deutlich als die Refraction, dass in dem vorliegenden Körper die höchst mögliche Anzahl von Aethylenbindungen vorhanden ist. Der fraglichen Substanz kommt also bei gewöhnlicher Temperatur unzweifelhaft die Saturationsformel $C_5H_8O'_2$ ⊧$_2$ zu. Wenn demnach durch Erhitzen überhaupt eine Tautomerisation erfolgen sollte, so könnte sie nur in einer Abnahme der Aethylenbindungen bestehen, müsste somit auch in einer Abnahme der spectrometrischen Constanten zu erkennen sein. Es findet aber das gerade Gegentheil statt: die Molekularrefraktion wächst continuirlich von 16,7° bis 72,4°. Die Erscheinung ist also dieselbe, wie die vorher bei dem Oxycarbäthoxyl-Crotonsäureester constatirte. Man findet sogar ein quantitativ sehr nahe gleiches Zunehmen der Molekularrefraction, wenn man das verschiedene Molekulargewicht der Körper berücksichtigt, oder, was auf dasselbe herauskommt, wenn man das „specifische" Brechungsvermögen, d. h. dasjenige für gleiche Gewichtsmengen, $\mathfrak{N}_\alpha$ oder $\mathfrak{N}_{Na}$, vergleicht:

---

[1]) Oder auch stellungsisomere Formen, wie $CH_2=C(OH).CH=C(OH).CH_3$ oder $CH_2=C(OH).CH_2.C(OH)=CH_2$. Hierüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Oxycarbäthoxylcrotonsäureester		Acetylaceton	
t^0	$\mathfrak{R}_{Na}$	t^0	$\mathfrak{R}_{Na}$
23,9	0,2425	16,7	0,2770
48,5	0,2455	42,7	0,2799
70,8	0,2482	72,4	0,2828
Δ 46,9°	0,0057	Δ 55,7°	0,0058
$\Delta_{1°}$	0,00012	$\Delta_{1°}$	0,00010

Die Ursache des Wachsthums der Refraction ist augenscheinlich in beiden Fällen dieselbe, physikalische, nicht constitutive. Das wird auch bei diesem Körper durch das Verhalten der Dispersionsconstanten mit wachsender Temperatur bewiesen. Die Werthe $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ bleiben fast ganz gleich, die sehr geringen Abweichungen liegen noch innerhalb der möglichen Versuchsfehler. Da die Brechungsindices für den Strahl γ des Wasserstofflichts bei dieser Substanz durch Extrapolation ermittelt wurden, und daher auch $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ extrapolirte Werthe darstellen, so wurde noch die Dispersion $\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$ bestimmt. Man ersieht aus der Tabelle 13a, dass auch diese Werthe bei wachsender Temperatur nahezu constant bleiben. Die Structur des Acetylacetons bleibt demnach beim Erwärmen der Verbindung innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls unverändert, weil das Gegentheil durch die Dispersionsänderung angezeigt werden müsste.

Tabelle 13b.

	Temp. t^0	$(n-1)\frac{P}{d} = M$		
		M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
Acetylaceton, beobachtet	16,7	45,95	46,44	2,89
do. do.	42,7	46,33	46,81	2,80
do. do.	72,4	46,66	47,15	2,74
do. do.	18,1	45,90	46,39	2,88
berechnet für $C_5H_8O''_2$ . .	—	42,2	—	—
do. do. $C_5H_8O'O''\,H$.	—	43,9	—	—
do. do. $C_5H_8O'_2\,H_2$.	—	45,6	—	—

Die vorstehende Tabelle 13b enthält dieselben Beobachtungen, mittelst der alten Refractionsconstante berechnet. Auch

hier zeigt sich eine Zunahme der Molekularrefraction mit wachsender Temperatur und ferner eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der bei niederen Wärmegraden beobachteten Werthe mit den für die Dienolform verlangten. Diese Resultate bestätigen also vollkommen die vorher mittelst des neuen Refractionsausdrucks abgeleiteten. Während aber dort die Dispersion constant blieb, ist hier eine, wenn auch nur geringe Abnahme mit steigender Temperatur bemerkbar, was wahrscheinlich von der minder vollkommenen Constanz dieses älteren Dispersionsausdrucks herrührt.

Das Acetylaceton ist auch von Perkin[1]) untersucht worden, und zwar sowohl hinsichtlich der magnetischen Rotation, als in Bezug auf Refraction und Dispersion. In der Hauptsache stimmen unsere Resultate überein, insofern Perkin ebenfalls findet, dass der Körper kein Diketon ist, sondern eine ungesättigte Verbindung. Er hält aber dafür, dass die Structur sich mit der Temperatur ändert und mit dem Wachsen derselben eine allmähliche Umwandlung der Dienolform in die

Tabelle 13c.

	Temp. $t°$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2-2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d}=M$		
		$\mathfrak{M}_C$	$\mathfrak{M}_G$	$\mathfrak{M}_G-\mathfrak{M}_C$	M_C	M_G	M_G-M_C
Acetylaceton, beobacht.	11	27,29	28,80	1,51	45,69	48,65	2,96
do. do.	99,3	27,02	28,39	1,37	44,59	47,17	2,58
berechn. f. $C_5H_8O''_2$	—	25,31	—	—	42,2	—	—
do. do. $C_5H_8O'O''$	—	26,32	—	—	43,9	—	—
do. do. $C_5H_8O'_2$	—	27,33	—	—	45,6[2])	—	—

[1]) W. H. Perkin, Chem. Soc. 1892, 813, 840, 844. Meine eigenen Untersuchungen sind übrigens ohne Kenntniss der Perkin'schen und schon vor Veröffentlichung derselben ausgeführt worden.

[2]) Perkin giebt als theoretischen Werth 46,8 an, was aber auf einem Versehen beruht. Denn durch Umwandlung von 2O'' in 2O' (Carbonyl- in Hydroxylsauerstoff) fällt die Molekularrefraction um $2\times0{,}6$, was von Perkin nicht berücksichtigt wird. Auch vergleicht er durchgehends die für die Linie A beobachteten Molekularrefractionen mit den für die Linie C geltenden theoretischen Werthen (summirten Atomrefractionen), was nicht ganz genau ist.

Ketenolform vor sich geht. Zu diesem Schlusse gelangt er sowohl auf Grund der Rotationsänderung, als der Aenderung von Refraction und Dispersion beim Erwärmen. Die spectrometrischen Befunde Perkin's enthält die Tabelle 13c (S. 191), und zwar sowohl für die neuere, wie für die ältere Refractionsconstante berechnet.

Man sieht zunächst, dass sowohl der neue, als auch der alte Refractionsausdruck mit den von der Dienolform verlangten Zahlenwerthen bei gewöhnlicher Temperatur (11°) sehr gut übereinstimmende Werthe liefert. Während in dieser Hinsicht eine vollkommene Bestätigung meiner Beobachtungen vorliegt, ist merkwürdiger Weise der Effect der Temperatursteigerung in beiden Versuchsreihen ein ganz anderer. Während ich die Zahlen für $\mathfrak{M}$ wachsend und für $\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_1$ constant fand, ergiebt sich aus Perkin's Messungen eine, freilich sehr schwache, Abnahme von $\mathfrak{M}$ und eine stärkere von $\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_1$. Der Ausdruck M lieferte mir ebenfalls ansteigende und $M - M_1$ schwach abnehmende Werthe, bei Perkin nimmt dagegen sowohl M wie $M - M_1$ stark ab. Worauf diese Widersprüche beruhen, vermag ich nicht zu erklären.

Jedenfalls ergeben die Befunde beider Beobachter, dass Acetylaceton bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein Dienol darstellt, während die Ketisirung durch Temperatursteigerung mindestens zweifelhaft bleibt.

Perkin hat auch das Methylacetylaceton und das Aethylacetylaceton untersucht und dabei die interessante Erscheinung festgestellt, dass durch den Eintritt des Alkyls die Tendenz zur Enolisirung vermindert wird — also ganz das nämliche, was wir vorher bei der Einführung von Alkyl in den Acetmalonester nachgewiesen haben. Das Methylacetylaceton, welches allein auch spectrometrisch bestimmt wurde, zeigt folgendes Verhalten. (Siehe Tabelle 14, S. 193.)

Die neue wie die alte Refractionsconstante ergeben eine vorzügliche Uebereinstimmung der Beobachtungen für 15,4° mit den von der mittleren Saturationsformel $C_6H_{10}O'O''$ F verlangten Werthen. Das Methylacetylaceton ist demnach weder ein Diketon, noch ein Dienol, sondern ein Ketenol und es hat demnach Tautomerisation in folgendem Sinne stattgefunden:

$$CH_3.CO.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3.C(OH)=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}.CO.CH_3.$$

Zugleich ergiebt aber auch die Tabelle, dass mit wachsender Temperatur sämmtliche Refractions- und Dispersionsconstanten abnehmen. Dieses ganz übereinstimmende Verhalten führt im vorliegenden Falle zu dem wahrscheinlichen Schluss, dass durch Temperatursteigerung in der That allmähliche Ketisation stattfindet.

Tabelle 14.

	Temp. $t°$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d}=M$		
		$\mathfrak{M}_C$	$\mathfrak{M}_F$	$\mathfrak{M}_F-\mathfrak{M}^C$	M_C	M_F	M_F-M_C
Methylacetylaceton, beobachtet	15,4	30,75	31,58	0,83	51,40	52,88	1,44
Methylacetylaceton, beobachtet	100,3	30,42	31,11	0,64	50,28	51,58	1,30
berechn. f. $C_5H_{10}O''_2$.	—	29,88	—	—	53,2	—	—
„ „ $C_5H_{10}O'O''$ ⊨	—	30,89	—	—	51,5	—	—
„ „ $C_5H_{10}O'_2$ ⊨$_2$	—	31,90	—	—	49,8	—	—

Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Perkin's Beobachtungen[1]) ein anderer, hierher gehöriger Körper, das Diacetylaceton:

Tabelle 15.

	Temp. $t°$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d}=M$		
		$\mathfrak{M}_C$	$\mathfrak{M}_F$	$\mathfrak{M}_F-\mathfrak{M}_A$	M_C	M_F	M_F-M_A
Diacetylaceton, beob. .	60	38,20	39,76	1,97	64,40	67,51	3,92
„ „	99,8	37,89	39,30	1,82	63,44	66,18	3,54
berech. f. $C_7H_{10}O''_2$ . .	—	34,58	—	—	58,2	—	—
„ „ $C_7H_{10}O'O''$ ⊨	—	35,59	—	—	59,9	—	—
„ „ $C_7H_{10}O'_2O''$ ⊨$_2$	—	36,60	—	—	61,6	—	—
„ „ $C_7H_{10}O'_3$ ⊨$_3$	—	37,61	—	—	63,3	—	—

Beide Refractionsausdrücke führen, wie ersichtlich, zu dem übereinstimmenden Ergebnisse, dass Diacetylaceton weder ein Triketon, noch ein Diketoenol oder ein Ketodienol, sondern

[1]) A. a. O. S. 825, 858.

dass es nur ein Trienol sein kann. Es hat also eine vollkommene Enolisation stattgefunden, indem aus

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3$$

entstanden ist

$$CH_2{=}C(OH) . CH{=}C(OH) . CH{=}C(OH) . CH_3$$

oder ein ähnliches, stellungsisomeres Gebilde.

Dies liefert eine weitere Bestätigung der Claisen'schen Regel. Denn da das Acetylaceton sich als ein Dienol ergab, so war von vornherein zu erwarten, dass bei erneuter Einführung von Acetyl fortgesetzte Enolisation erfolgen, also ein Trienol entstehen würde, wie es thatsächlich der Fall ist.

Zugleich ergiebt sich aber aus der ausnahmslosen Abnahme aller Constanten beim Erwärmen als wahrscheinlich, dass hierdurch eine allmähliche Ketisation stattfindet.

Noch eine andere hierher gehörige Verbindung ist zu besprechen, die in derselben Weise, wie Acetylaceton aus Acetessigester, durch Austausch von Carbäthoxyl gegen Acetyl aus Acetmalonester abzuleiten ist, nämlich die Verbindung:

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CO . OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CO . CH_3$$

also der Diacetessigester. Da wir bereits den Acetmalonester als Enol und das Acetylaceton als Dienol kennen lernten, und da der Diacetessigester als carbäthoxylirtes Acetylaceton erscheint, so lässt der Claisen'sche Satz voraussehen, dass auch der Diacetessigester kein Diketon, sondern zum mindesten ein Dienol sein wird. Von Perkin[1]) ausgeführte Bestimmungen der magnetischen Rotation, der Refraction und Dispersion haben auch in der That dies Resultat ergeben:

Tabelle 16.

	Temp. $t°$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d}=M$		
		$\mathfrak{M}_C$	$\mathfrak{M}_G$	$\mathfrak{M}_G-\mathfrak{M}_C$	M_C	M_G	M_G-M_C
Diacetessigester, beob.	17,6	43,24	45,27	2,03	72,66	76,66	4,00
do. do.	99,8	41,06	42,98	1,92	72,34	76,23	3,89
ber. f. $C_8H_{12}O{<}O''_3$	—	40,80	—	—	68,6	—	—
„ „ $C_8H_{12}O{<}O'O''_2$ ∓	—	41,81	—	—	70,3	—	—
„ „ $C_8H_{12}O{<}O'_2O''$ ∓$_2$	—	42,82	—	—	72,0	—	—

[1]) A. a. O. S. 823, 854.

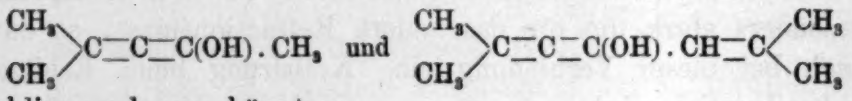
Bei Lufttemperatur (17,6°) stimmen die Beobachtungen befriedigend mit der Dienolformel, gar nicht mit der Diketonformel, und zwar für beide Refractionsausdrücke.[1]) Mit wachsender Temperatur nehmen sämmtliche Constanten ab und besonders stark die für das neuere Refractionsmass, so dass auch bei dieser Verbindung eine Ketisirung beim Erhitzen wahrscheinlich wird.

Unter gewöhnlichen Lufttemperaturverhältnissen kommt also dem Diacetessigester eine der folgenden Formeln zu:

(I) $CH_3.C(OH)=C.C(OH)=CH_2$ oder (II) $CH_2=C(OH).CH.C(OH)=CH_2$.
$\quad\quad\quad

zukommt. Spectrometrische Untersuchungen, welche ich bereits vor Jahren ausgeführt habe[1]), ergaben in der That Resultate, die auf eine Tautomerisation jener Körper in die Formen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!=\!C\!=\!C(OH).CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!=\!C\!=\!C(OH).CH\!=\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$



schliessen lassen könnten:

Tabelle 17.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Mesityloxyd, beobachtet	30,13	30,35	1,27
berechnet für $C_6H_{10}O' \models_2$	30,40	30,45	1,07
Phoron, beobachtet	45,39	45,85	—
berechnet für $C_9H_{14}O' \models_3$	43,74	43,87	—

Bei dem Mesityloxyd ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine sehr gute, bei dem Phoron überschreiten die beobachteten Werthe sogar erheblich diese grösstmöglichen theoretischen, was mit der enormen Dispersion dieses Körpers, die derjenigen vieler aromatischer Verbindungen gleichkommt, zusammenhängen dürfte.[2]) Auch diese auffallend starke Dispersion, die sich, wenn auch in erheblich geringerem Grade, bei dem Mesityloxyd ebenfalls kund giebt, spricht ebenso wie die Refraction für die Gegenwart der grösstmöglichen Anzahl von Aethylenbindungen in beiden Körpern, also von zweien im Mesityloxyd und von dreien im Phoron.

Die obige Interpretation der beobachteten spectrometrischen Incremente darf jedoch keineswegs als sicher hingestellt werden, denn nicht zu übersehen ist, dass nach den Claisen'schen Formeln die Gruppe CO im Mesityloxyd mit einer Aethylengruppe direct vereinigt ist und im Phoron sogar mit zwei Aethylengruppen. Nun zeigt aber, wie im Vorhergehenden schon hervorgehoben wurde, das Acroleïn, die Crotonsäure etc.,

---

[1]) J. W. Brühl, das. 235, 7, 14ff. (1886).

[2]) Der Werth $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ konnte nicht bestimmt werden, wegen der Absorption der γ-Wasserstofflinie durch die grüngelbe Substanz, doch müsste nach dem Umfang der Dispersion im sichtbaren Theile des Spectrums der obige Werth ein ausserordentlich grosser sein.

dass die unmittelbare Kuppelung der Aethylengruppe und der Carbonylgruppe (namentlich in Aldehyden und Ketonen) die Refraction und insbesondere die Dispersion zu verstärken im Stande ist. Es lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob die sehr erheblichen optischen Incremente bei Mesityloxyd und Phoron durch diese Art von Bindung hinreichend zu erklären sind und es muss daher weiterer Nachforschung überlassen bleiben, die wirkliche Constitution der genannten Substanzen sicher festzustellen.

In Uebereinstimmung mit den obigen Befunden haben vorläufige Versuche, die ich fortzusetzen gedenke, ergeben, dass Mesityloxyd und Phoron unter bestimmten Umständen, ähnlich wie die β-Diketone oder β-Ketonsäuren, Natriummetall aufzunehmen vermögen. Dass hingegen von dem Mesityloxyd nur ein Dibromid (sehr unbeständig) und von Phoron nur ein Tetrabromid bekannt ist, kann wohl noch nicht als genügendes Gegenargument gegen die obige Auffassung gelten, da ja in vielen Fällen die Anzahl addirbarer Bromatome der Anzahl vorhandener Aethylenbindungen nicht entspricht. Eine Prüfung des optischen Befundes auf anderen Wegen ist hier jedenfalls wünschenswerth.

XIV. Ketoderivate des Acetons.

Wir haben unter den vorher besprochenen Acetonderivaten zwei Körper kennen gelernt, welche, obwohl mehrere Carbonylgruppen enthaltend, doch echte Ketoverbindungen sind. Nämlich erstens das Acetonylaceton

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3,$$

bei welchem aus den erörterten Gründen keine Tautomerisation stattfindet, ferner den Acetyläthylmalonester, der ebenfalls als ein Acetonderivat aufgefasst werden kann:

$$\begin{array}{c} CO.OR \\ CH_3.CO.\dot{C}.C_2H_5. \\ CO.OR \end{array}$$

In diesem letzteren Falle stehen aber die drei Carbonylgruppen in der zur Tautomerisation anregenden 1,3-Stellung, allein zwei dieser Carbonylgruppen gehören den schwach negativen Resten CO.OR an, deren Einfluss hier überdies noch durch die Gegenwart des positiven Aethyls paralysirt wird.

Es bot nun besonderes Interesse zu untersuchen, wie sich der Acetondicarbonsäureester spectrometrisch verhalten würde. Aus chemischen Gründen hat sich v. Pechmann[1]) für die Ketoform

$$RO . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . OR$$

ausgesprochen. Mit Sicherheit vorauszusagen war diese nicht, denn die tautomere Form

$$RO . CO . CH_2 . C(OH)=CH . CO . OR$$

war durchaus nicht a priori ausgeschlossen und ist in der That von Nef[2]) vertheidigt worden. Die charakteristische 1,3-Stellung ist hier ebenfalls bei drei Carbonylgruppen vorhanden, aber ohne die Gegenwart eines die Labilität der Molekel abschwächenden Alkyls, wie beim Aethylacetmalonester. Auch existirt ein anderer Dicarbonester des Acetons, nämlich der isomere Acetylmalonester, wie wir sahen, nicht in der primären Ketoform, sondern in der enolisirten:

$$CH_3 . CO . CH\begin{matrix}CO . OR\\CO . OR\end{matrix} \longrightarrow CH_3 . C(OH)=C\begin{matrix}CO . OR\\CO . OR\end{matrix}.$$

Ferner ist daran zu erinnern, dass der Acetondicarbonester v. Pechmann's auch als γ-carbäthoxylirter Acetessigester aufzufassen ist. Der direct carbäthoxylirte Acetessigester stellt aber ebenfalls ein enolisirtes Isomere dar:

$$CH_3 . C(O . CO . OR)=CH . CO . OR.$$

Eine physikalische Untersuchung des v. Pechmann'schen 1,3-Acetondicarbonesters war unter diesen Umständen sehr erwünscht.

Perkin hat die magnetische Rotation des Körpers bestimmt[3]) und er fand bei gewöhnlicher Temperatur (16,5°) einen Werth, welcher nur um wenig grösser als der von der Ketoform verlangte ist, und bei höherer Temperatur (94°) einen etwas kleineren. Er schliesst hieraus, dass dem Acetonbicarbonsäureester in der Hauptsache die Ketonformel zukommt,

---

[1]) H. v. Pechmann, Ber. **24**, 4095 (1891); Ann. Chem. **273**, 186 (1893).

[2]) J. U. Nef, Ann. Chem. **270**, 331; Proc. Amer. Acad. **1892**, 158.

[3]) W. H. Perkin, a. a. O. S. 812 u. 839.

dass aber bei niedrigeren Temperaturen kleine Mengen der tautomeren Hydroxylform beigemengt sein könnten. Würde man die Annahme für zulässig halten, dass die Variabilität des Rotationsvermögens mit der Temperatur bei manchen Körpern eine stärkere sein kann als in der Regel, so würde vielleicht der von Perkin gefundene Grad der Uebereinstimmung auch für die reine Ketoform genügen.

Die von mir ausgeführte spectrometrische Untersuchung des Körpers ergab die folgenden Resultate:

Tabelle 18.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_9H_{14}O{<}_2O''_3$ . . (I)	47,02	47,45	1,14
n. Acetondicarbonsaures Aethyl, beob.	47,64	47,87	1,33
berechnet für $C_9H_{14}O'O{<}_2O''_2$ ⊦ (II)	48,04	48,39	1,30

Man sieht, dass die maassgebenden Constanten, nämlich die Molekularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, für den Acetondicarbonsäureester, den Beobachtungen zufolge, in der Mitte liegen zwischen denjenigen, welche die erste, die Ketoform, und die zweite, die olefinische Hydroxylform, verlangen. Das Resultat wäre hiernach kein bestimmtes; oder aber man könnte sich versucht fühlen anzunehmen, dass der Acetondicarbonsäureester bei der Beobachtungstemperatur (23,6°) aus einer Mischung der beiden tautomeren Formen in ungefähr gleicher Anzahl von Molekülen jeder Art bestände; oder endlich könnte man, der Hypothese von Laar zufolge, annehmen, dass dem vorliegenden Körper beide Structurformeln, entsprechend zweien Oscillationsphasen des molekularen Systems, zukommen. Ich hielt mich jedoch auf Grund der vorstehenden Beobachtungen noch nicht zu irgend einer der erwähnten Annahmen für berechtigt. Denn erfahrungsgemäss sind bei Körpern von so hohem Molekulargewicht (202) die Abweichungen zwischen den beobachteten Molekularrefractionen und den aus der Summe der Atomrefractionen — die ja immer nur Näherungswerthe darstellen — berechneten Werthen nicht immer ganz unerheblich. In derartigen Fällen führt die Vergleichung der beobachteten und der berechneten „theoretischen“ Constanten nicht immer zu entscheidenden Resultaten. Man wird sich

alsdann noch nach anderen Hülfsmitteln und Vergleichungsmethoden umzusehen haben, indem man die directen Experimentalwerthe verwandter Körper, z. B. homologer, isomerer oder anderweitig genetisch zusammengehöriger Verbindungen mit einander confrontirt. Auch in der vorliegenden Frage gelangt man auf diesem Wege zum Ziel.

Wir haben, wie schon im Vorstehenden erwähnt wurde, drei isomere Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_{14}O_5$ untersucht, die alle drei als carbäthoxylirte Acetessigester aufzufassen sind, nämlich

Acetmalonester $CH_3.C(OH)\overline{\underline{\ }}C(CO_2C_2H_5)_2 = C_9H_{14}O'O^{<}{}_2O''_2 \models$,
Carbäthoxyloxycrotonester $CH_3.C(OCO_2C_2H_5)\overline{\underline{\ }}CH.CO_2C_2H_5 = C_9H_{14}O^{<}{}_3O''_2 \models$,
Acetondicarbonester $C_2H_5CO_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 = C_9H_{14}O^{<}{}_2O''_3$.

Wenn diese Structur- und Saturationsformeln richtig sind, so wären also die beiden ersten Körper stellungsisomer, gegenüber dem dritten aber sättigungsisomer. Die Differenz in dem Sättigungszustande zwischen dem ersten und dritten Körper wäre ausgedrückt durch $+ O' + \models - O''$, das heisst: der erste besitzt ein Hydroxylsauerstoffatom und eine Aethylenbindung mehr, aber einen Carbonylsauerstoff weniger als der dritte Körper. Die Saturationsdifferenz zwischen der zweiten und dritten Substanz wäre $+ O^{<} + \models - O''$, also ein Aethersauerstoff und eine Aethylenbindung mehr, ein Carbonylsauerstoff weniger. Im Folgenden sind nun die spectrometrischen Beobachtungen für alle drei Körper zusammengestellt:

Tabelle 19.

		Temp. t^0	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Acetylmalonester . (I)	$C_9H_{14}O'O^{<}{}_2O''_2 \models$	26,0	48,60	48,88	1,58
Carbäthoxyloxycrotonester . . . . . (II)	$C_9H_{14}O^{<}{}_3O''_2 \models$	23,9	48,70	48,98	1,54
Acetondicarbonsäureester . . . . (III)	$C_9H_{14}O^{<}{}_2O''_3$	23,6	47,64	47,87	1,33
Differenz I—III beob.	—	—	+0,96	+1,01	+0,25
berech. f. $+O' + \models - O''$	—	—	+1,01	+0,94	+0,16
Differenz II—III beob.	—	—	+1,06	+1,10	+0,21
ber. f. $+O^{<} + \models - O''$	—	—	+1,16	+1,10	+0,16

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass bei den Verbindungen I und II die Refractions- und auch die Dispersionswerthe, der Theorie gemäss, fast vollkommen gleich sind[1]), während die Constanten bei III sehr stark und weit über die Versuchsfehler hinaus abweichen, und zwar, wie es ebenfalls die Theorie verlangt, sich viel kleiner ergeben. Den Sachkundigen belehren diese Zahlen sofort, dass in den beiden ersten Körpern eine Aethylenbindung mehr als in dem dritten enthalten sein muss.

Stellt man nun die beobachteten Differenzen zwischen I und III denjenigen gegenüber, welche die Rechnung für die angenommene Saturationsdifferenz $+ O' + \dot{\vdash} - O''$ verlangt, so ergiebt sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung. In derselben Weise zeigt sich unter den zwischen II und III beobachteten Differenzen und den für den angenommenen Sättigungsunterschied $+ O^{<} + \dot{\vdash} - O''$ berechneten Werthen eine nahezu völlige Identität. Die angenommenen Saturationsverschiedenheiten werden also durch die unmittelbaren Beobachtungen unzweifelhaft bestätigt und damit zugleich auch die angenommenen Structurformeln für alle drei Verbindungen.

Diese Methode der Vergleichung der unmittelbaren Beobachtungen an verschiedenen, aber zusammengehörigen Körpern beseitigt nach Möglichkeit den durch die Grösse des Molekulargewichts, durch die unvermeidlichen Versuchsfehler und durch die unvollkommene Genauigkeit der theoretischen Atomrefractionen hervorgerufene Unsicherheit. So ergiebt sich in diesem Falle auch für den Acetondicarbonsäureester ein bestimmtes und zuverlässiges Resultat und es zeigt sich, dass diesem Körper die ihm von v. Pechmann zugeschriebene Constitution einer echten Ketoverbindung in der That zukommt.

In dem System:

$$C_2H_5O \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, OC_2H_5$$

sind demnach die an verschiedenen Kohlenstoffatomen hängenden Carbäthoxylgruppen nicht stark genug, um im Verein mit dem mittleren Carbonyl eine Tautomerisation zu ermöglichen.

---

[1]) Bei II sind die Molekularrefractionen etwas grösser und die Molekulardispersion ist etwas kleiner als bei I, entsprechend den grösseren Atomrefractionen und der kleineren Atomdispersion des Aethersauerstoffs $O^{<}$ gegenüber den Constanten des Hydroxylsauerstoffs O'.

Sind dagegen beide Carbäthoxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet, so summiren sich ihre Einflüsse hinreichend, um Enolisirung zu bewirken, wie es das spectrometrische Verhalten des Acetmalonesters:

$$\begin{pmatrix}C_2H_5 . O . CO .\\ C_2H_5 . O . CO .\end{pmatrix}CH . CO . CH_3 = \begin{pmatrix}C_2H_5 . O . CO .\\ C_2H_5 . O . CO .\end{pmatrix}C{=}C(OH) . CH_3$$

lehrt.

Einen stärkeren Einfluss als zwei Carbäthoxylgruppen übt aber eine einzige Acetylgruppe aus, indem beim Acetylaceton, wie wir sahen, das desmotrope Bestreben bis zur Bildung der Dienolform führt:

$$(CH_3 . CO)CH_2 . CO . CH_3 = CH_3 . C(OH){=}C{=}C(OH) . CH_3.$$

XV. Pseudoformen (Enolverbindungen) des Acetons.

Ausser dem eben besprochenen Acetylaceton und Acetylmalonester ist auch der Diacetylmalonester als Acetonabkömmling aufzufassen, und zwar besteht er ebenfalls, wie bereits nachgewiesen, in der enolisirten Form:

$$\begin{matrix}C_2H_5O . CO\\ C_2H_5O . CO\end{matrix}\!\!>\!C . CO . CH_3 = \begin{matrix}C_2H_5O . CO\\ C_2H_5O . CO\end{matrix}\!\!>\!C . C(OH{=}CH_2.$$
$$\begin{matrix}\\ CO . CH_3\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}\\ C(OH){=}CH_2\end{matrix}$$

Als viertes hierher gehöriges Acetonderivat wäre der Acetonoxalester zu betrachten. Denn dass auch diesem Körper nicht die ihm bisher zugeschriebene Ketoform:

$$C_2H_5O . CO . CO . CH_2 . CO . CH_3$$

zukommen kann, sondern dass er, wie die übrigen 1,3-Diketone im freien Zustande enolisirt sein muss, unterliegt nach dem bisher Vorgetragenen nicht dem geringsten Zweifel. Haben wir doch bei dem Oxalessigester die Desmotropie:

$$C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 = C_2H_5O.CO.C(OH){=}CH.CO.OC_2H_5$$

festgestellt. Um so mehr muss der Oxalacetonester ein enolisirtes Gebilde sein, da er ja als Oxalessigester aufzufassen ist, in welchem eine schwach negative Carbäthoxylgruppe durch das stark negative Acetyl ersetzt ist. Da nun aber nach allen Erfahrungen auch die „Aethoxalyl"gruppe $C_2H_5 . O . CO . CO$ negativer ist wie $CH_3 . CO$ (Beispiel: Oxalessigester, enolisirt, Acetessigester, nicht enolisirt) und da wir schon das Acetylaceton als Dienol kennen lernten, so kann gar nicht daran

gezweifelt werden, dass Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) um so mehr ein Dienol und nicht etwa ein Ketenol darstellt. Von vornherein darf also erwartet werden, dass diese beiden Verbindungen analog constituirt sind, nämlich:

Acetylaceton . $CH_3.C(OH)=C=C(OH).CH_3$
oder $CH_3.C(OH)=CH.C(OH)=CH_2$.

Acetonoxalester $C_2H_5O.CO.C(OH=C=C(OH).CH_3$
oder $C_2H_5OCO.C(OH)=CH.C(OH)=CH_2$.

Das Experiment hat diese Schlussfolge durchaus bestätigt. Die folgende Tabelle enthält die Belege.

Tabelle 20a.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_7H_{10}O'O''_3$	36,22	36,56	0,90
„ „ $C_7H_{10}O'O'O''_2$ ╞ . .	37,24	37,50	1,07
„ „ $C_7H_{10}O'_2O''$ ╞$_2$ . .	38,25	38,44	1,23
Acetonoxalsaures Aethyl, beobachtet	39,08	39,45	2,17

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass dem acetonoxalsauren Aethyl weder die Diketoform, noch die Ketenolform mit einer Aethylenbindung, sondern die Dienolform mit zwei Aethylenbindungen zukommt. Die beobachteten Molekularrefractionen überschreiten sogar noch die gröstmöglichen theoretischen, wie es bei der geradezu colossalen Dispersion dieses Körpers nicht anders zu erwarten war. Alles spricht demnach übereinstimmend für die Gegenwart der grösstmöglichen Anzahl von Aethylenbindungen.

Das acetonoxalsaure Aethyl und ferner der entsprechende Methylester sind auch schon von Perkin untersucht worden[1]), der erstgenannte Körper auch in Bezug auf Refraction und Dispersion. Sowohl diese physikalischen Eigenschaften, als auch die magnetische Rotation führten Perkin zu denselben Schlüssen in Betreff der Constitution der erwähnten Verbindungen, zu welchen ich oben gelangt bin, nur glaubt Perkin aus dem Verhalten bei höherer Temperatur auf Ketisation schliessen zu sollen. Seine spectrometrischen Beobachtungen,

[1]) W. H. Perkin, a. a. O. S. 820, 822, 853.

nach beiden Refractionsausdrücken berechnet, enthält die folgende Tabelle 20b.

Tabelle 20b.

	Temp. $t°$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d} = M$		
		$\mathfrak{M}_C$	$\mathfrak{M}_F$	$\mathfrak{M}_F - \mathfrak{M}_C$	M_C	M_F	$M_F - M_C$
Acetonoxals. Aethyl beobachtet	17	39,07	40,47	1,40	65,82	68,59	2,77
Acetonoxals. Aethyl beobachtet	100	39,27	40,68	1,41	65,39	68,10	2,71
ber. f. $C_7H_{10}O{<}O''_3$ . .	—	36,22	—	—	61,0	—	—
„ „ $C_7H_{10}O{<}O\,O'_2\,\digamma$	—	37,24	—	—	62,7	—	—
„ „ $C_7H_{10}O{<}O'_2O''\,\digamma_2$	—	38,25	—	—	64,4	—	—

Aus derselben ergiebt sich in vollkommener Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen eine Bestätigung der Dienolform. Es zeigt sich aber ferner, dass während die Molekularrefraction M schwach abnehmende, die andere, $\mathfrak{M}$, schwach wachsende Werthe liefert. Da nun die Dispersion $\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_1$ constant bleibt und auch $M - M_1$ nur geringe Aenderung aufweist, so kann auf Grund dieses Thatbestandes auf eine Ketisation der Verbindung beim Erwärmen nicht wohl geschlossen werden.

XVI. Oxymethylenverbindungen (aliphatische).

Die Ameisensäure ist eine viel stärkere Säure als die Essigsäure, also der Formylrest H.CO negativer, als der Acetylrest CH_3.CO. Es ist daher begreiflich, dass die Verbindungen, welche durch Ersetzung von Alkylwasserstoff durch die Formylgruppe entstehen, in höherem Maasse zur Tautomerisation befähigt sein werden, als die Acetylderivate. In der That, während viele dieser letzteren Verbindungen, wie der Acetessigester, sicher echte Ketoverbindungen darstellen, scheint nach den umfangreichen Untersuchungen von Claisen und von v. Pechmann weder der eigentliche Formylessigester, noch irgend eine andere Substanz, welche die Gruppe HCO.CH enthält, im freien Zustande zu existiren. Alle diese vermeint-

lichen Formylverbindungen haben sich vielmehr als die desmotropen Oxymethylenderivate, HC(OH)=C, entpuppt.

Was den sog. Formylessigester anbetrifft, der uns im vorliegenden Abschnitte beschäftigen soll, so ist für diesen von W. Wislicenus[1]) entdeckten, aus Ameisenester, Essigester und Natrium gewonnenen Körper, dem zuerst die Structurformel $H.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ zugeschrieben wurde, sowohl von Claisen[2]), als auch von v. Pechmann[3]) nachgewiesen worden, dass ihm diese Constitution bestimmt nicht zukommt. Er ist nicht dem Acetessigester homolog, wie es jene Formel ausdrückt, sondern besitzt ganz andere chemische Eigenschaften, nämlich die eines β-Oxyacrylsäureesters oder Oxymethylenessigesters, $HC(OH)=CH.CO.OC_2H_5$.

Dieser Körper eignet sich wegen seiner Unbeständigkeit nicht zu physikalischen Messungen und ein stabiles Derivat, seine Benzoylverbindung, wurde daher untersucht. Während der Acetessigester durch Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode in die beiden C-acylirten Abkömmlinge, $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5)CO_2C_2H_5$ und

$$CH_3.CO.C(CO.C_6H_5)_2.CO_2C_2H_5,$$

übergeführt wird, nimmt dagegen der Oxymethylenessigester nur eine Benzoylgruppe auf und es entsteht ein O-acylirtes Derivat, $HC(O.CO.C_6H_5)=CH.CO_2C_2H_5$. Dass diesem Körper die letztere und nicht die tautomere Form,

$$H.CO.CH(CO.C_6H_5).CO_2C_2H_5,$$

zukommt, musste sich auch auf spectrometrischem Wege nachweisen lassen. Es war jedoch bei der vorliegenden Substanz im Vorhinein auf eine Complication zu rechnen, nämlich auf eine bedeutende Erhöhung der spectrometrischen Werthe, insbesondere der Dispersion, veranlasst durch die Anhäufung stark zerstreuender Atomgruppen in der Nachbarschaft des Phenylrestes. Diese Erwartung ist denn auch, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, durch den Versuch bestätigt worden.

---

[1]) W. Wislicenus, Ber. **20**, 2930 (1887).

[2]) L. Claisen, Baeyer. Akad. Ber. **20**, 445 ff. (1890); Ber. **24**, Ref. 86 (1891), **25**, 1776 (1892).

[3]) H. v. Pechmann, Ber. **25**, 1040 (1892).

Tabelle 21.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Benzoylformylessigs. Aethyl, beob. .	59,20	59,74	3,18
Berechnet für $C_{12}H_{12}O{<}O''_3\,\dashv_3$ . .	55,76	56,29	1,86
„ „ $C_{12}H_{12}O{<}_2O''_2\dashv_4$.	56,93	57,39	2,02

Obwohl die beobachteten Werthe mit den für die zweite Saturationsformel berechneten, der Oxymethylenform entsprechenden, überall entschieden besser übereinstimmen, so ist doch der Ueberschuss der experimentellen Zahlen immerhin noch ein sehr bedeutender, namentlich in Hinsicht auf die Dispersion.

Um einen Vergleich betreffs des spectrometrischen Einflusses der Vereinigung der Phenylgruppe mit verschiedenen Säureresten zu gewinnen, wurden daher noch die Constanten des Phenylessigsäureesters, $C_6H_5.CH_2.CO.OC_2H_5$, und diejenigen des Benzoylameisensäureesters (Phenyloxalesters),

$$C_6H_5.CO.CO.OC_2H_5,$$

welchen Körpern andere als die hier hingeschriebenen Structurformeln überhaupt nicht wohl beigelegt werden können, bestimmt. Die folgende Tabelle 22 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 22.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Phenylessigsaures Aethyl, beobachtet	46,24	46,55	1,72
Berechnet für $C_{10}H_{12}O\ O''\dashv_3$ . .	46,38	46,71	1,61
Benzoylameisensaures Aethyl, beob.	47,73	48,15	2,39
Berechnet für $C_{10}H_{10}O{<}O''_2\,\dashv_3$ . .	46,50	46,90	1,62

Bei dem Phenylessigester findet, wie man bemerkt, in Bezug auf die Molekularrefraction eine fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung statt, auch bei der Dispersion ist die Abweichung unwesentlich. Die Vereinigung des Phenylrestes, C_6H_5, mit dem Essigesterrest, $CH_2.CO.OC_2H_5$, übt also keinen anomalen spectrometrischen Einfluss aus.

Dagegen findet man beim Benzoylameisensäureester durchgehends die beobachteten Constanten erheblich grösser als die

berechneten, namentlich hinsichtlich der Dispersion. Die Verkuppelung der Gruppen C_6H_5 und $CO.CO.OC_2H_5$ hat also ein beträchtliches Anwachsen der Dispersion und auch eine Erhöhung der Refraction zur Folge.

Man darf hiernach schliessen, dass, wenn dem sogenannten Benzoylformylessigester die Constitution

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle HCO}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO.OC_2H_5$$

zukäme, er ebenfalls, wegen Anhäufung von Carbonylgruppen in der Nähe des Phenylrestes, die theoretischen Constanten überschreitende Werthe zeigen würde. In noch stärkerem Maasse muss dies aber der Fall sein, wenn dem fraglichen Körper die Structur $C_6H_5.CO.O.CH{=}CH.CO.OC_2H_5$ zukommt. Es wird unter diesen Umständen eine Vergleichung der spectrometrischen Constanten des Benzoylformylesters $C_6H_5.CO.CO.OC_2H_5$ und des sogenannten Benzoylformylessigesters von Nutzen sein und darüber entscheiden können, ob die Constitution dieser Körper eine ähnliche ist oder nicht, ob insonderheit der letztere in der Seitenkette eine Aethylenbindung enthält.

Falls dem Benzoylformylessigester die Ketoform entspräche, also die Saturationsformel $C_{10}H_{12}O\text{‘}O''_3\,F_3$, so unterschiede er sich von dem Benzoylameisensäureester $C_{10}H_{10}O\text{‘}O''_2\,F_3$ um das Increment C_2H_2O'', käme aber dem ersten Körper die Oxymethylenform und daher die Saturationsformel

$$C_{12}H_{12}O\text{‘}_2O''_2\,F_4$$

zu, so wäre die Zusammensetzungsdifferenz $C_2H_2O\text{‘}\,F$. Beobachtung und Rechnung ergeben nun folgendes: (Siehe Tab. 23, S. 207.)

Die Tabelle zeigt zunächst wieder, dass die beobachtete Molekulardispersion bei beiden Körpern eine enorme ist, die auf gleiche Gewichtsmengen reducirte, d. h. die specifische Dispersion $\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d} - \frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d} = \mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ ist aber in beiden Fällen keine so sehr verschiedene und bei der ersteren Verbindung nur um weniges grösser:

	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
Benzoylformylessigester	0,0145
Benzoylameisensäureester	0,0134

Tabelle 23.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Berechnet für $C_{12}H_{12}O^{<}O''_3 \vdash_3$ . . .	55,76	56,29	1,86
„ „ $C_{10}H_{10}O^{<}O''_2 \vdash_3$ . . .	46,50	46,90	1,62
Differenz C_2H_2O'', berechnet . .	9,26	9,39	0,24
Berechnet für $C_{12}H_{12}O^{<}{}_2O''_2 \vdash_4$ . . .	56,93	57,39	2,02
„ „ $C_{10}H_{10}O^{<}O''_2 \vdash_3$ . . .	46,50	46,90	1,62
Differenz $C_2H_2O^{<} \vdash$, berechnet .	10,43	10,49	0,39
Benzoylformylessigester $C_{12}H_{12}O_4$, beob.	59,20	59,74	3,18
Benzoylameisensäureester $C_{10}H_{10}O_3$, beobachtet	47,73	48,15	2,39
Differenz C_2H_2O, beobachtet	11,47	11,59	0,79

Vergleicht man daher diese Körper von möglichst angenäherter Dispersion in Bezug auf die molekulare Brechung, so ergeben sich für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2O und für beide Lichtarten Unterschiede, die den für $C_2H_2O^{<} \vdash$ berechneten sehr viel näher kommen als den für C_2H_2O'' verlangten. Der wahre Unterschied in der Zusammensetzung und Saturation der beiden Substanzen wird also ohne Zweifel durch die Differenz $C_2H_2O^{<} \vdash$ ausgedrückt. Damit ist die Gegenwart einer Aethylenbindung in der Seitenkette des sogenannten Benzoylformylessigesters sicher nachgewiesen und seine Constitution als Benzoyloxyacrylsäureester $C_6H_5.CO.O.CH{=}CH.CO.OC_2H_5$ bestätigt.[1])

Erwägt man ferner noch den von Claisen und von v. Pechmann festgestellten Umstand, dass die vermeintlichen Formylverbindungen, wie z. B. der Formylpropionester, direct durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid in O-Acylverbindungen überführbar sind[2]), während der Acetessigester hierbei ein C-Acylderivat, nämlich Diacetessigester, liefert[3]), so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Acetessigester und der Formylessigester (Oxymethylenessigester) durchaus verschiedene

[1]) Die Erhöhung der Constanten könnte zum Theil auch durch die hier vorliegende Kuppelung von C=C mit CO mitveranlasst sein.

[2]) Der Formylessigester selbst eignet sich wegen seiner Neigung, sich zu Trimesinsäureester zu condensiren, zu dieser Reaction nicht.

[3]) Nef's gegentheilige Angaben haben sich als irrig erwiesen, man vergleiche H. v. Pechmann, Ann. Chem. 278, 223 (1894).

Körper sind und dass die Formylverbindungen in der That Hydroxyl, die Oxymethylengruppe HC(OH)= enthalten.[1]) Wir werden dies im nächsten Abschnitte auch noch an Körpern anderer Reihen nachweisen können.

XVII. Oxymethylenverbindungen des Camphers.

Durch Einwirkung von Ameisensäureester und Natrium auf Campher erhielt Claisen[2]) den Formylcampher

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH.CO.H\\ CO\end{cases}.$$

In dieser schönen Untersuchung wurde zum ersten Mal gezeigt, dass derartige 1,3-Aldehydketone (und auch 1,3-Aldehydsäuren) unbeständig sind und sich zu Oxymethylenverbindungen tautomerisiren. Der genannte Körper erwies sich so als Oxymethylencampher, $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.OH\\ CO\end{cases}$. Durch Umsetzung mit Natriumalkoholat und Jodalkylen erhielt Claisen ätherartige Abkömmlinge, denen er die Formel $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.OR\\ CO\end{cases}$ zuschreibt.

Zur spectrometrischen Untersuchung wurde seines hohen Schmelzpunktes wegen nicht der Formylcampher selbst, sondern die methylirte und äthylirte Verbindung benutzt, von denen die erstere fest, aber leicht schmelzbar, die andere flüssig ist. Der Methylformylcampher (Methoxymethylencampher) wurde oberhalb seines Schmelzpunktes, bei 47,3°, und ferner im unterkühlten Zustande, bei 23,1°, untersucht, wodurch sich gleichzeitig wieder Gelegenheit bot, den Einfluss der Temperaturänderung kennen zu lernen. In der Tabelle 24 sind die Resultate vereinigt.

Zunächst ergiebt sich bei dem Methoxymethylencampher, dass die Molekularrefraction nach beiden Maassausdrücken mit wachsender Temperatur ansteigt; da aber die Molekular-

[1]) Es wird übrigens, nachdem im Vorstehenden eine ganze Reihe von bisher als Ketoverbindungen geltenden Körpern als Hydroxylverbindungen (Enole) erkannt worden sind, zu prüfen sein, ob die Acylirung ein allgemein anwendbares und untrügliches Hülfsmittel zur Constatirung von Hydroxyl in derartigen tautomeren Körpern ist.

[2]) L. Claisen, Bayer. Akad. Ber. 20, 445 (1890).

dispersion constant bleibt, so ist nicht daran zu zweifeln, dass eine Structuränderung innerhalb des durchmessenen Temperaturintervalls nicht erfolgt.

Tabelle 24.

	Temp. t^0	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$			$(n-1)\frac{P}{d}=M$		
		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma-M_\alpha$
Methoxymethylencamph. beobachtet	23,1	55,97	56,35	2,12	95,19	95,94	4,29
Methoxymethylencamph. beobachtet	47,3	56,58	56,97	2,13	96,07	96,84	4,30
ber. für $C_{12}H_{18}O''_2$ . .	—	52,89	53,51	1,28	90,2	—	—
„ „ $C_{12}H_{18}O^{\prime}O''\models$	—	54,05	54,61	1,44	91,9	—	—
„ „ $C_{12}H_{18}O^{\prime}O''\models_2$	—	55,89	56,32	1,67	94,2	—	—
Aethoxymethylencamph. beobachtet	17,9	61,02	61,44	2,46	103,75	104,59	5,00
ber. für $C_{13}H_{20}O''_2$ . .	—	57,46	58,11	1,40	97,8	—	—
„ „ $C_{13}H_{20}O^{\prime}O''\models$	—	58,62	59,21	1,56	99,5	—	—
„ „ $C_{13}H_{20}O^{\prime}O''\models_2$	—	60,46	60,92	1,79	101,8	—	—

Man findet nun weiter, dass sowohl beim Methoxymethylencampher wie beim Aethoxymethylencampher die beobachteten Constanten die für die Saturationsformeln $C_{12}H_{18}O''_2$ resp. $C_{13}H_{20}O''_2$ berechneten Werthe, welche den Formylformeln $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).CO.H\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ und $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5).CO.H\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ entsprechen, ganz ausserordentlich überschreiten. Es ist hierdurch als erwiesen zu betrachten, dass den fraglichen Körpern diese Constitution nicht zukommt. Denn man findet niemals ähnliche Abweichungen bei gesättigten Verbindungen. Es müssen hiernach in den untersuchten Stoffen Aethylengruppen vorhanden sein. Würde nun der Campherkern, der bekanntlich sicher keine Aethylenbindung enthält, in diesen Substanzen unverändert geblieben und nur in der Seitenkette durch Eintritt der Oxymethylengruppe eine Aethylenbindung entstanden sein, entsprechend den bisher angenommenen Structurschematen $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=CH.OCH_3\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, resp. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=CH.OC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, so würden die betreffenden Saturationsformeln lauten:

$$C_{12}H_{18}O^{\prime}O''\models \text{ und } C_{13}H_{20}O^{\prime}O''\models.$$

Aber auch mit den für diesen Sättigungszustand berechneten Constanten stimmen die beobachteten nicht ein Mal in erster Annäherung überein, die beobachteten Zahlen sind viel grösser. Namentlich auch die enorme Dispersion deutet auf die Gegenwart mehrerer Aethylenbindungen. Die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird nun befriedigend, wenn man die Gegenwart je zweier Aethylenbindungen in diesen Körpern, also die Saturationsformeln $C_{12}H_{18}O^{\prime}O''\vDash_2$ und $C_{13}H_{20}O^{\prime}O''\vDash_2$ annimmt, wenigstens für den Refractionsausdruck $\mathfrak{M}$, während der weniger zuverlässige Ausdruck M auch dann noch erheblich zu grosse Werthe liefert, die sogar die Saturationsformel $C_{12}H_{18}O^{\prime}{}_2\vDash_3$ nicht ausschliessen würden.

Hiernach erscheint es als möglich, dass bei Einwirkung von Natrium und Ameisenester auf Campher oder auch bei der Alkylirung des Products, eine Bindungsverschiebung nicht nur in der Seitenkette (Umwandlung der Gruppe CH.CO.H in C=CH(OH), sondern auch im Kern des Camphers, unter Entstehung einer Aethylenbindung, stattgefunden haben könnte. Dass derartige Umwandlungen des Camphers vorkommen, und zwar bei der analogen Reaction von Natrium und Kohlensäure, ist früher von mir nachgewiesen worden.[1]) Welche Structur aber alsdann dem Kern des Oxymethylencamphers zukommen würde, lässt sich jetzt umso weniger feststellen, als die Constitution des Camphers selbst gegenwärtig wieder ganz unsicher geworden ist.[2]) Eine nähere Erforschung des Oxymethylencamphers würde von diesem Gesichtspunkt aus manches Interesse bieten. Im Einverständniss mit Hrn. Claisen habe ich gemeinsam mit Hrn. Ossian Aschan dahin gehende Versuche in Angriff genommen.

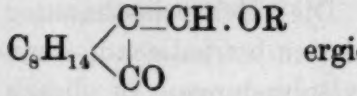
Aus den optischen Verhältnissen geht also nur mit Bestimmtheit hervor, dass dieser Körper keine gesättigte Formylverbindung darstellt, sondern in der That sehr wahrscheinlich eine Oxymethylenverbindung, wie es Claisen angenommen hat — und möglicher Weise mit einem tautomerisirten Campherkern. Es muss aber darauf aufmerksam gemacht werden, dass die beobachteten spectrometrischen Incremente auch im vor-

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 3387, 3710 (1891).

[2]) Ossian Aschan, das. **27**, 1439 (1894).

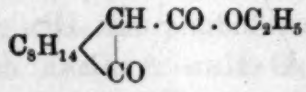
liegenden Falle nicht genügen, um auf Grund derselben mit Bestimmtheit einen Bindungswechsel innerhalb des Campherkerns behaupten zu dürfen. Denn diese Incremente können vielleicht auch anders zu erklären sein, nämlich, wie die Formel



ergiebt, durch die Kuppelung der Gruppen CO und C=C, wie dies oben bei Mesityloxyd und Phoron ausgeführt worden ist. Die eingeleiteten Nachforschungen werden hoffentlich hierüber und über die Saturation des Kernes im Oxymethylencampher definitiven Aufschluss geben.

XVIII. Campher-Carbonsäurederivate.

Dass der Camphocarbonsäureester, $C_{10}H_{15}O(CO_2C_2H_5)$, ein 1,3-Ketonsäureester ist, dem Acetessigester vergleichbar, wurde bereits von Roser[1]) angenommen und von Claisen[2]) durch die Eisenchloridfärbung und durch Alkalilöslichkeit bestätigt. Bald darauf zeigte Minguin[3]), dass Jodmethyl in Gegenwart von Natriummethylat einen methylirten Camphocarbonsäureester liefert und gleichzeitig lehrte ich durch Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester einen carbäthoxylirten Camphocarbonsäureester kennen.[4]) Damit war die Analogie von Camphocarbonsäureester und Acetessigester oder vielmehr Alkylacetessigester vollkommen sicher gestellt, wie es die Formeln

$CH_3.CO.CHR.CO.OC_2H_5$ und 

ausdrücken. Die letztere Formel wurde überdies von mir auf spectrometrischem Wege geprüft[5]) und bestätigt gefunden. Indem hierdurch gleichzeitig nachgewiesen wurde, dass der fragliche Körper, entsprechend der Saturationsformel $C_{13}H_{20}O\dot{O}''_2$, keine Aethylenbindung enthält, war damit auch die desmotrope

---

[1]) W. Roser, Ber. 18, 3112 (1885).
[2]) L. Claisen, Bayer. Akad. Ber. 20, 456 (1890).
[3]) Minguin, Compt. rend. 112, 1369 (1891).
[4]) J. W. Brühl, Ber. 24, 3393 (1891).
[5]) J. W. Brühl, das. S. 3708 (1891).

Enolform $C_8H_{14}\begin{cases}C.CO.OC_2H_5\\ \|\\ C.OH\end{cases}$ ausgeschlossen. Die Analogie zwischen dem Camphocarbonsäureester und dem Acetessigester geht aber noch weiter.

Minguin hatte für den Methylcamphocarbonsäureester, jedoch ohne experimentelle Belege, die Structur

$$C_8H_{14}\begin{cases}C(CH_3)CO.OC_2H_5\\ |\\ CO\end{cases}$$

angenommen, während ich für den carbäthoxylirten Ester sowohl auf chemischem wie auf spectrometrischem Wege[1]) nachgewiesen hatte, dass die Formel $C_8H_{14}\begin{cases}C\begin{cases}CO.OC_2H_5\\ CO.OC_2H_5\end{cases}\\ |\\ CO\end{cases}$ unzulässig und die desmotrope $C_8H_{14}\begin{cases}C.CO.OC_2H_5\\ \|\\ C.O.CO.OC_2H_5\end{cases}$ die richtige ist. Ich sprach daher die Vermuthung aus, dass möglicher Weise auch Minguin's methylirter Ester und ebenso der hieraus erhältliche Methylcampher tautomerisirte Formen seien, nämlich $C_8H_{14}\begin{cases}C.CO.OC_2H_5\\ \|\\ C.OCH_3\end{cases}$ und $C_8H_{14}\begin{cases}CH\\ \|\\ C.O.CH_3\end{cases}$.

Seidem haben sich, namentlich in Folge der von Nef mit so grossem Nachdruck aufgestellten Behauptung von der Nichtexistenz der Desmotropie im Allgemeinen und beim Acetessigester im Besonderen, die Verhältnisse auf diesem Gebiete geklärt.

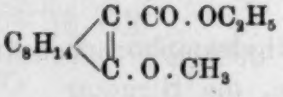
Claisen[2]) hat bereits auf Grund seiner und Michael's Arbeiten über den carbäthoxylirten Acetessigester die Meinung ausgesprochen, dass dem methylirten Camphocarbonsäureester und dem Methylcampher Minguin's die ihnen von ihrem Entdecker zugeschriebenen Structurformeln und nicht die von mir vermutheten desmotropen zukommen. Die Ansicht Claisen's ist seither durch Versuche Haller's und Minguin's[3]) bestätigt worden. Es hat sich nämlich gezeigt,

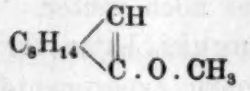
[1]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 3391 ff., 3708 ff. (1891).

[2]) L. Claisen, Ber. **25**, 1767 (1892).

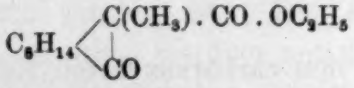
[3]) Haller u. Minguin, Compt. rend. **115**, 97; Minguin, a. a. O. S. 121 (1892); Minguin, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris 1893, S. 47.

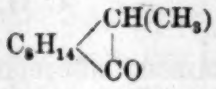
dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf den Methylcamphocarbonsäureester und auf Methylcampher das Methyl nicht herausgenommen wird, wie es die Formeln



und


verlangen würden, demnach sind die Formeln Minguin's



und


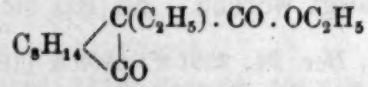
aufrecht zu erhalten.

Es blieb hiernach nur noch übrig, diese Constitution auch auf spectrometrischem Wege zu prüfen. Zu diesem Zwecke habe ich mir anstatt der methylirten Verbindungen, welche fest sind, die bisher noch nicht bekannten äthylirten dargestellt. Die spectrometrische Untersuchung des Esters ergab folgende Resultate:

Tabelle 25.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Aethylcamphocarbonsaures Aethyl, beobachtet	68,14	68,47	1,78
für $C_{15}H_{24}O'O''_2$, berechnet . . .	68,26	68,99	1,63

Die Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Rechnung ist in Bezug auf die Molekularrefraction eine so befriedigende, dass die angenommene Saturationsformel als bestätigt gelten muss. Die beobachteten Werthe sind sogar noch etwas kleiner als die berechneten, während sie viel grösser zu erwarten wären, falls der fragliche Körper eine Aethylenbindung enthielte. Eine solche kann also auch auf Grund der refractometrischen Verhältnisse nicht vorhanden sein. Die Structur der in Rede stehenden Substanz wird somit durch das Schema:

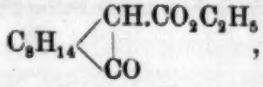


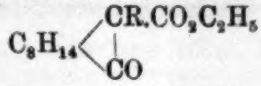
und die Saturationsformel $C_{15}H_{24}O'O''_2$ ausgedrückt.

Durch das chemische wie durch das physikalische Verhalten sämmtlicher Derivate des Camphocarbonsäureesters und

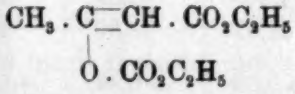
des Acetessigesters wird also die weitgehendste Analogie dieser Verbindungen erwiesen. Beide sind im freien Zustande echte Ketonsäureverbindungen. Dieser Charakter wird durch Alkylirung auf dem gewöhnlichen Wege, mittelst Natrium und Halogenalkyl, nicht geändert: das Alkyl wird an Kohlenstoff gebunden. Bei der Einführung von Carbäthoxyl mittelst Natrium und Chlorkohlensäureester erfolgt aber eine Tautomerisation, es entsteht eine Aethylenbindung und das Carbäthoxyl wandert an den Sauerstoff:

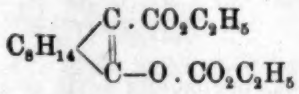
$CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, $CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5$, $CH_3.CO.CR_2.CO_2H_5$,





Ketoformen.

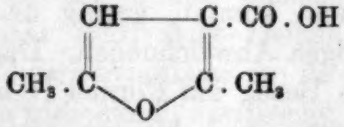




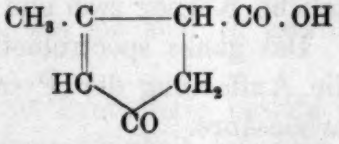
Enolformen.

XIX. Pyrotritarsäure.

Von Paal[1]) und von Knorr[2]) ist für die Pyrotritarsäure die Formel:



vorgeschlagen worden, nach welcher diese Verbindung als Furfuranderivat zu betrachten wäre. Fittig[3]) hat dagegen eine andere Structur für wahrscheinlicher erklärt und angenommen, dass ein Derivat des Pentamethylens von folgender Form vorliege:



Meines Wissens ist eine physikalische Untersuchung dieses Körpers noch nicht ausgeführt worden und so habe ich geglaubt, obwohl der Gegenstand mit dem Problem der Des-

---

[1]) C. Paal, Ber. 17, 2759 ff (1884).
[2]) L. Knorr, a. a. O. S. 2863.
[3]) R. Fittig, a. a. O. 18, 3410 (1885).

motropie Nichts zu thun hat, die Resultate meiner spectrometrischen Bestimmungen doch hier mittheilen zu sollen, da dieselben über die Natur der Pyrotritarsäure Auskunft geben. Je nachdem das eine oder das andere der obigen Structurschemata angenommen wird, kommt dem von mir benutzten Aethylester die Saturationsformel

$$C_9H_{12}O^{\prime}{}_2O'' \models_2 \text{ oder } C_9H_{12}O^{\prime}O''_2 \models$$

zu. Die Beobachtungen ergaben nun folgende Resultate:

Tabelle 26.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Pyrotritrarsaures Aethyl, beobachtet	44,33	44,62	1,66
Berechnet für $C_9H_{12}O^{\prime}{}_2O'' \models_2$. (I)	43,83	44,19	1,35
„ „ $C_9H_{12}O^{\prime}O''_2 \models$. (II)	42,67	43,09	1,20
Differenz, beobachtet — (I)	+0,50	+0,43	+0,31
Differenz, beobachtet — (II)	+1,66	+1,53	+0,44

In Bezug auf die Saturationsformel I sind die Differenzen zwischen Beobachtungen und Rechnung, wenigstens soweit die Refraction in Betracht kommt, gering und halten sich noch innerhalb der zulässigen Abweichungen. Dagegen überschreiten diese Differenzen in Bezug auf Formel II alle möglichen Versuchsfehler bei Weitem und hieraus ergiebt sich, dass der wahre Sättigungszustand durch Formel I und nicht durch II ausgedrückt wird. Die beobachteten Molekularrefractionen sind sogar noch etwas grösser, als die Saturationsformel $C_9H_{12}O^{\prime}{}_2O'' \models_2$ verlangt und ebenso ist auch die Dispersion grösser, woraus folgt, dass der fragliche Körper zwei und nicht eine Aethylenbindung enthält.[1]) Das ganze spectrometrische Verhalten bestätigt demnach die Auffassung der Pyrotritarsäure als einer Dimethylfurfurancarbonsäure.

[1]) Auch in der Formel von Paal und Knorr findet sich die Gruppe C$\overline{\underline{\ }}$C mit CO gekuppelt, was die Erhöhung der spectrometrischen Werthe um 0,50 für $\mathfrak{M}_\alpha$, 0,43 für $\mathfrak{M}_{Na}$ und 0,31 für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ veranlassen könnte. Dass diese, auch in der Fittig'schen Formel vorkommende Verkettung allein genügen würde, um die viel bedeutenderen Incremente von 1,66 für $\mathfrak{M}_\alpha$, 1,53 für $\mathfrak{M}_{Na}$ und 0,44 für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ zu bewirken, dürfte wohl als weniger wahrscheinlich zu bezeichnen sein.

XX. Schlusswort.

In den vorstehenden Studien und in den Untersuchungen von Perkin ist das Problem der Tautomerie zum ersten Male in allgemeinerer Weise, auf physikalisch-chemische Methoden gegründet, behandelt worden. Hierdurch ist auch, wie ich glaube, eine entscheidende Beantwortung der Frage nach dem eigentlichen Wesen dieser Erscheinung erreicht worden.

Die Hypothese Laar's in ihrer ursprünglichen Gestalt, wonach die Tautomerie in einem principiellen Gegensatz zur Isomerie stünde, insofern bei den labilen Gebilden eine feste Structurform durch zwei Oscillationsphasen zu ersetzen wäre, hat durch die Thatsachen keine Bestätigung gefunden. Wenn man auch in vereinzelten Fällen auf Grund der Messungen zweifelhaft sein könnte, welche der Formen vorliegt, so ist im Grossen und Ganzen doch feststellbar, dass eine bestimmte Constitutionsformel und welche der möglichen dem betreffenden Körper zukommt.

Dass ferner bei Aenderung der Temperatur Zustandsänderungen nach einer bestimmten Richtung erfolgen und beispielsweise als beim Erwärmen sich vollziehende Ketisirungen physikalisch nachweisbar sind, zeigt meines Erachtens ebenfalls, dass die Tautomeriehypothese in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht der Wirklichkeit entspricht. Denn falls ein Körper überhaupt keine bestimmte Constitution besitzt, kann er sich selbstverständlich beim Erwärmen weder ketisiren, noch enolisiren, und durch Temperaturänderungen würde nur Beschleunigung oder Verzögerung der Schwingungen erfolgen, aber nicht eine mit dem Temperaturwechsel vorübergehende Constitutionsänderung, wie sie sich in gewissen Fällen feststellen lässt.

Die Erscheinung der Tautomerie besteht vielmehr in einer gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit isomerer, labiler Formen, für sich oder in den Derivaten. Während die gewöhnlichen, stabilen Isomeren, wie Propyl- und Isopropyl-, Butyl- und Isobutylverbindungen etc. nicht ohne Weiteres in einander überführbar sind, können die labilen Ketoformen in Enolformen und diese wieder rückwärts in Ketoformen verwandelt werden. So entsteht aus dem Acetessigester Aminocrotonsäureester und

Carbäthoxyloxycrotonsäureeester, aus beiden aber wieder Acetessigester, nicht Oxycrotonsäureester. In manchen Fällen scheinen im freien Zustande beide tautomere Formen existenzfähig zu sein, wie aus Claisen's Untersuchungen[1]) und auch aus dem Verhalten einiger Körper beim Erwärmen hervorgeht, in der Regel ist jedoch nur die eine im freien Zustande und in Derivaten, die andere nur in Derivaten beständig, so eben beim Acetessigster, wo der tautomere Oxycrotonsäureester bisher nicht isolirt werden konnte. Ob er für sich existenzfähig ist oder nicht, bleibt für das Desmotropieproblem im Allgemeinen gleichgültig.

Wenn die Auffassung Laar's bei den labilen Verbindungen nicht der Wirklichkeit entspricht, so scheint sie dagegen gerade auf die stabilsten Gebilde übertragbar zu sein. Sie deckt sich mit den Anschauungen, welche Kekulé in seiner Oscillationsformel des Benzols ausgedrückt hat. Dass bei dem Benzol und seinen Substitutionsderivaten eine Tautomerie der Art, dass gewissen Individuen äthylenische, anderen sog. Diagonalbindungen zukommen, nicht anzunehmen ist, habe ich kürzlich nachgewiesen. Zugleich wurde gezeigt, dass der Gesammtheit der gegenwärtigen chemischen und physikalischen Erfahrungen von allen bisherigen Structurformeln des Benzols die Oscillationsformel Kekulé's am vollständigsten entspricht. In gewissem Sinne könnte demnach auch von einer Tautomerie der Benzolkörper die Rede sein: in wirklichem Gegensatze zur Isomerie. Die beiden Phtalsäurebilder stellen nicht verschiedene, isomere Verbindungen dar, sondern *beständig in einander übergehende* Schwingungszustände. Diese Art der Tautomerie wäre aber gänzlich verschieden von derjenigen der labilen Ketoverbindungen und anderer labiler Gebilde und würde besser mit einem eigenen Namen, etwa als Phasenwechsel, „*Phasotropie*" zu bezeichnen sein. Phasotrop wäre nur der intacte Benzolkern und analoge Ringgebilde. Durch Hydrirung oder entsprechende Aenderung des Systems hört dieser Gestaltungswandel auf und nur noch Isomerie oder Tautomerie in gewöhnlichem Sinne könnte Platz greifen.[2])

---

[1]) L. Claisen, Ann. Chem. 277, 186 (1893); Ber. 27, 114 (1894).

[2]) Knorr (Ann. Chem. 279, 195 ff. [1894]) hat kürzlich für das

Bei dem Erwärmen der eigentlichen tautomeren Verbindungen findet in manchen Fällen wahrscheinlich Tautomerisation statt, in anderen aber ist Nichts der Art bemerkbar, wenigstens nicht in dem bisher durchmessenen Temperaturintervall bis ca. 100°. Wo aber Tautomerisirung erfolgte, da bestand sie stets in Ketisation, nie in Enolisation. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen scheinen also bei höheren Temperaturen die Ketoformen die beständigeren zu sein. Wenn dies allgemeiner giltig sein sollte, so würde also der Acetessigester auch beim Erhitzen nicht in die Enolform übergehen, was bisher noch nicht experimentell geprüft worden ist.

Künftige Untersuchungen werden überhaupt mehr, als bis jetzt geschehen ist, auf das Verhalten der verschiedenen Körper bei Temperaturänderung Rücksicht zu nehmen haben, wobei in spectrometrischer Beziehung der Gang der Dispersion von entscheidender Bedeutung sein wird.

Nef hat auf Grund der Thatsache, dass gewisse Abkömmlinge des Acetessigesters und anderer Ketoverbindungen die Hydroxylform besitzen — enolisirt sind — die Behauptung aufgestellt, dass alle Diketone, Ketonsäuren u. s. w. Hydroxylverbindungen darstellen und dass daher die Tautomerie und labile Formen überhaupt nicht existiren. Nicht allein hat dies mit aller Bestimmtheit als unrichtig nachgewiesen werden können, sondern man hat auch einen Standpunkt gewonnen, von welchem aus eine allgemeinere Uebersicht über das Gebiet zu erreichen ist und die Erscheinungen der Tautomerie sich bis zu einem gewissen Grade voraussehen lassen.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die paraffinischen und die aromatischen Monoketone nicht enolisirt sind, dagegen scheinen ungesättigte Ketone, welche die Gruppirung C=CH.CO enthalten, möglicher Weise enolisirbar zu sein, unter Bildung der Gruppe C=C=C(OH). Die 1,2- und 1,4-Diketone und Ketonsäuren haben sich überall als nicht enolisirbar erwiesen. Tauto-

---

Benzol eine Erklärung dieses specifischen Schwingungszustandes und der Ursachen seines Aufhörens bei der Hydrirung zu geben versucht.

Dass, wie Knorr (S. 256) hervorhebt, Sachse's Modell mit Kekulé's Oscillationsformel nicht identisch ist, trifft allerdings zu. Das Sachse'sche Modell bildet eine Erweiterung dieser Formel und des starren Valenzstandpunktes.

merisationsfähig sind aber die 1,3-Di- und Triketone und Ketonsäuren, welche alle die Gruppe $CO.CH_2.CO$ oder $CO.CHR.CO$ enthalten. Jedoch sind solche Körper nicht in allen Fällen thatsächlich enolisirt, vielmehr sind hier noch weitere Bedingungen nothwendig. Der Malonester, $RO.CO.CH_2.CO.OR$, und der Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.CO.OR$, sind z. B. im freien Zustande sicher echte Ketoverbindungen, ebenso in den auf gewöhnliche Weise alkylirten Derivaten. Aber sie liefern enolisirte Abkömmlinge. Die Bedingungen, unter welchen dies geschehen kann, werden im Allgemeinen durch den Claisen'schen Satz[1]) festgestellt, nach welchem die Enolisation umso leichter stattfindet, je negativeren Charakter der eingeführte Substituent besitzt, wobei die Radicale Carbäthoxyl, Acetyl, Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden[2]) und auch die wachsende Anzahl der Acyle die Enolisation begünstigt.[3]) Dieser Satz hat sich in den vorstehenden Untersuchungen ausnahmslos bestätigt gefunden und er wird bei allen künftigen tautomerischen Forschungen als Leitfaden dienen. Im Besonderen hat sich dann noch gezeigt, dass ausser der Art und der Zahl auch die Stellung der Substituenten auf die Enolisation von Einfluss ist. Accumuliren sich mehrere schwach negative Gruppen an einem Kohlenstoffatom, so unterstützen sie sich gegenseitig und befördern die Enolisation, wie bei dem 1,1-Dicarbonester des Acetons:

$$\underset{(3)}{CH_3}.\underset{(2)}{CO}.\underset{(1)}{CH}\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix} = CH_3.C(OH)=C\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix}$$

oder $CH_2=C(OH).CH\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix}$.

Sind sie dagegen von einander entfernt, wie im 1,3-Dicarbonester des Acetons:

$$\underset{(3)}{RO.CO.CH_2}.\underset{(2)}{CO}.\underset{(1)}{CH_2}.CO.OR,$$

---

[1]) L. Claisen, Ber. 25, 1763 (1892); Ann. Chem. 277, 206 (1893).

[2]) Benzoyl scheint schwächer negativ zu sein als Acetyl (Claisen), dagegen ist Aethoxalyl, RO.CO.CO, stärker negativ (Brühl).

[3]) Auch die Einwirkung von basischen Agentien kann unter gewissen Umständen zu entfernteren Abkömmlingen der tautomeren Form führen, wie die Bildung von Aminocrotonester und von Phenylhydrazocrotonester aus Acetessigester lehrt.

so kann die Ketoform bestehen bleiben. Ferner hat sich ergeben, dass die Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff die Ketoform begünstigt und stabilisirt. Der obige 1,1-Dicarbonester besitzt, wenn äthylirt, die Ketoform

$$CH_3 . CO . C(C_2H_5)\begin{matrix}CO . OR \\ CO . OR\end{matrix}.$$

Ebenso ist das Acetylaceton ein Dienol, das Methylacetylaceton dagegen ein Ketenol:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3 = CH_3 . C(OH)=C=C(OH) . CH_3$$
$$CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO . CH_3 = CH_3 . C(OH)=C(CH_3) . CO . CH_3.$$

Ich möchte diese Abhandlung nicht ohne eine gewisse Reserve beschliessen. Im Vorstehenden habe ich meine Folgerungen consequent auf das optische Verhalten gegründet, unbekümmert darum, ob in einzelnen Fällen die Ergebnisse mit den herrschenden Ansichten übereinstimmen oder nicht. Dass meine Schlüsse und die von mir benutzte Methode unfehlbar seien, bin ich weit entfernt anzunehmen. Wie es keine untrügliche chemische Untersuchungsmethode giebt, so wird es wohl auch keine derartige physikalische geben. Die Spectrometrie hat sich aber, wie mir scheint, bisher als recht nützlich und im Allgemeinen zuverlässig bewährt und wenn die obigen Resultate derselben sich auch durch künftige Untersuchungen in einzelnen Fällen als abänderungsbedürftig herausstellen sollten, so wird dies doch, wie ich glaube, die Anwendbarkeit der Methode keineswegs beeinträchtigen. Solche speciellen Aufklärungen könnten ihr vielmehr nur von Vortheil sein.

Dass in dem Gebiete der Tautomerie, chemisch wie physikalisch, noch sehr viel Arbeit zu leisten sein wird, unterliegt keinem Zweifel, doch sind schon die bisherigen Anfänge nicht erfolglos geblieben und werden nach manchen Richtungen zu weiteren Forschungen anregen.

Heidelberg, im Juli 1894.

Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs;

von

M Fileti.

In dem vor Kurzem erschienenen Hefte Nr. 11 der Berichte ist eine Abhandlung von Harris und V. Meyer „Ueber den Molekularzustand des Calomeldampfes" enthalten. Die Verfasser halten nach ihren Versuchen für erwiesen, dass die Dissociation des Calomels in Quecksilber und Quecksilberchlorid eine vollständige ist. Aus dem Umstande, dass die Dampfdichtebestimmung (welche sowohl für HgCl als für eine Mischung Hg + $HgCl_2$ die gleiche ist) nicht als Argument für die einfache Formel HgCl angeführt werden kann, und dass Verbindungen einwerthigen Quecksilbers sonst niemals beobachtet sind, ziehen sie den Schluss, dass dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 zugeschrieben werden muss.

Es ist nicht meine Absicht, zu untersuchen, ob aus den Versuchen von Harris und V. Meyer die vollständige Dissociation des Calomels abgeleitet werden kann; ich will nur an eine von mir im Jahre 1881[1]) veröffentlichte Abhandlung erinnern, welche der Aufmerksamkeit der Genannten entgangen ist.

In jener Mittheilung hatte ich zuerst bemerkt, dass, wenn man mit Debray annimmt, dass die Dissociation nicht eine vollständige, dass sie sogar, wie Marignac aus der kleinen latenten Verdampfungswärme des Calomels schloss, eine ganz begrenzte ist, die Formel Hg_2Cl_2 ausgeschlossen werden sollte, da die aus dem Versuche sich ergebende Dampfdichte viel näher an 16,28 (wie die Formel Hg_2Cl_2 verlangt) als 8,16 liegen sollte; wenn aber die Formel HgCl anzunehmen sei, so sollte man 8,16 erhalten, wie es in der That geschieht, sei es, dass die Dissociation partiell oder vollständig sei.

Aber auch unabhängig von diesen Betrachtungen bin ich bei oben citirtem Versuche im Stande gewesen, die Formel HgCl festzustellen, indem ich das Molekulargewicht des Calomels in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf, so dass die

[1]) Gazz. chim. 1881, 11, 341.

Dissociation verhindert war, bestimmte. Ohne die genaue Beschreibung der Versuche darzulegen, welche der Leser in der im Jahre 1881 veröffentlichten Abhandlung finden wird, will ich nur erwähnen, dass, als ich ein mit durchlaufendem Wasserstrom gekühltes Kupferrohr mit vergoldeter Aussenfläche in ein auf über 400° erhitztes Gemisch von Quecksilberchlorür- und Chloriddampf einführte, das Gold nicht amalgamirt wurde, und die gelbe Farbe unverändert blieb, was offenbar zeigt, dass Quecksilberchlorid die Dissociation des Calomels hindert. Dann bestimmte ich die Dampfdichte des Calomels nach der Meyer'schen Methode bei der Siedetemperatur des Quecksilbers und in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf (unter welchen Bedingungen keine Dissociation stattfindet), und fand 8,01 und 8,30, während die Formel HgCl 8,14 verlangt.

Turin, Universitätslaboratorium, 7. Juli 1894.

Eine neue Synthese von Phenolalkoholen;

von

L. Lederer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von den Phenolalkoholen (im engeren Sinne) ist bisher nur ein kleiner Theil bekannt. Während von den einfachsten Gliedern dieser Reihe, den Oxybenzylalkoholen, sämmtliche der Theorie nach möglichen Isomeren dargestellt sind, ist die Kenntniss der Homologen eine sehr lückenhafte. In der Natur finden sich einige im gebundenen Zustande als Glykoside z. B. Salicin, Populin und Coniferin, und werden aus denselben durch Spaltung mittelst Fermenten (Emulsin, Speichel) erhalten.

In Folge ihres Vorkommens in der Natur wie durch ihre Eigenschaften beanspruchen die Phenolalkohole allgemeineres Interesse. Durch ihre nahen Beziehungen zu aromatischen Oxycarbonsäuren (z. B. Salicylsäure) und Oxyaldehyden (z. B. Oxybenzaldehyd), welche sowohl in der Farbentechnik als auch

in der medicinischen Praxis sowie als Riechstoffe eine hervorragende Rolle spielen, besitzen diese Verbindungen auch hohe technische[1]) Bedeutung. Als Salicin[2]) findet übrigens der o-Oxybenzylalkohol, das Saligenin, schon seit Jahrzehnten vielseitige therapeutische Verwendung (u. A. bei Rheumatismus, Typhus, Neuralgien, Malaria, Influenza etc.) besonders in England, Amerika, Italien und Spanien.

Synthetisch wurden Phenolalkohole durch Reduction der entsprechenden Aldehyde, Säuren und Säureamide[3]) (mittelst Natriumamalgam) erhalten. Vor einiger Zeit gewann Greene[4]) den o-Oxybenzylalkohol durch Condensation von Phenol und Methylenchlorid bei Gegenwart von Natronlauge. Diese Methoden hatten jedoch zufolge ihrer Umständlichkeit bezw. ihrer geringen Ergebnisse kein praktisches Interesse.

In letzter Zeit wurde von verschiedenen Seiten[5]) versucht, an Stelle des Methylenchlorids den leicht zugänglichen und ungleich reactionsfähigeren Formaldehyd zu verwenden; diese Bestrebungen scheiterten jedoch durchwegs: fast stets wurden bei denselben „unerquickliche Harze" gewonnen. Die Ursache dieser Fehlversuche lag zweifellos darin, dass die grosse Veränderlichkeit der Phenolalkohole zu wenig Berücksichtigung fand. Diese Verbindungen verharzen bei Gegenwart von Säuren und anderen reactionsfähigen Substanzen ungemein rasch. Bei Beachtung dieser Eigenschaft gelingt es leicht, Phenolalkohole durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenole[6]) zu gewinnen.

---

[1]) Die Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden hat die fabrikmässige Herstellung von Phenolalkoholen nach meinem Verfahren, welches in den meisten grösseren Staaten patentirt ist, aufgenommen.

[2]) Gay-Lussac u. Magendie (1830) bezeichneten das Salicin hinsichtlich seiner antipyretischen Wirkungen als dem Chininsulfat nahestehend.

[3]) Beilstein, Reinecke, Ann. Chem. 128, 179; Tiemann, Ber. 8, 1125, 9, 415, 19, 359; Schotten, das. 11, 784; Biedermann, das. 19, 2373; Belden, dies. Journ. [2] 15, 165; Hutchinson, Ber. 24, 173.

[4]) Compt. rend. 90, 40.

[5]) Kleeberg, Ann. Chem. 263, 283; Hosaeus, Ber. 24, 3213; Abel, das. S. 3484.

[6]) Wie mir Hr. Dr. O. Manasse privatim mittheilte, gelang es ihm ebenfalls, Phenolalkohole durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenol zu gewinnen.

Die Alkoholgruppe fasst dabei vorzugsweise in der Ortho- und Para-Stellung[1]) Fuss, wie dies auch nach der Tiemann-Reimer'schen Aldehydsynthese und der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese zu erwarten war. Die Reaction kann jedoch so geführt werden, dass fast ausschliesslich die o-Verbindung neben wenig p-Phenolalkohol entsteht, oder auch, dass von dem letzteren grössere Mengen sich bilden. Es hängt dies lediglich von der Wahl des Condensationsmittels ab.

An einer grossen Anzahl von Phenolen (z. B. Phenol, Kresolen, Xylenolen, Cumenol, Thymol, Carvakrol, Guajakol, Engenol u. A.) wurde die neue Reaction bereits mit Erfolg erprobt. Mit der Prüfung über die ausgedehnteste Anwendbarkeit derselben beschäftigt, werde ich über die Ergebnisse meiner Untersuchung, sowie über die Darstellungsweise der Phenolalkohole später eingehender berichten und beschränke mich gegenwärtig auf die Beschreibung der Eigenschaften einiger Phenolalkohole.

Oxybenzylalkohole.

1. o-Oxybenzylalkohol, Saligenin, krystallisirt in Blättern oder langen flachen Nadeln. Er schmilzt bei 86°, sublimirt leicht (in prächtig irisirenden Blättchen) und ist in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich löslich. Von kaltem Wasser wird er reichlich aufgenommen. In Alkohol und heissem Wasser ist er sehr leicht löslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

2. p-Oxybenzylalkohol, Schmelzp. 110°, bildet Nadeln oder Blätter. In kaltem Chloroform ist er fast unlöslich und wird auch von heissem Chloroform nur schwer aufgenommen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht.

---

[1]) Auch Wolf (Ber. **26**, 84) hat festgestellt, dass in dem aus β-Naphtol und Formaldehyd erhaltenen Dioxydinaphtylmethan, dessen Entstehung aus intermediär gebildetem Naphtolalkohol angenommen werden kann, die Methylengruppe die o-Stellung einnimmt.

Beim p-Kresol scheint merkwürdiger Weise das Formaldehydmolekül auch in die m-Stellung zur OH-Gruppe einzurücken, da bei der Condensation zwei Alkohole erhalten wurden. Die Bestätigung hierfür muss die weitere Untersuchung ergeben.

Oxymethylbenzylalkohole.

1. Oxymethyl-(1, 2)-benzylalkohol krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 40° und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung tiefblau.

2. Oxymethyl-(1,3)-benzylalkohol bildet farrenkrautähnliche, in Benzol sehr schwer lösliche Krystalle, welche bei 110° schmelzen. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett.

3. a) Oxymethyl-(1,4)-benzylalkohol. Blätter; er schmilzt bei 107° und ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol. In seiner Lösung in Alkohol erzeugt Eisenchlorid eine blaugrüne Farbenreaction.

b) Oxymethyl-(1,4)-benzylalkohol krystallisirt in gutausgebildeten Tafeln und schmilzt bei 133°. Von kaltem Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. In heissem Alkohol und Aceton ist er leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefblaue Färbung.

Oxymethylpropylbenzylalkohol.

Der (1,5,2)-Oxymethylpropylbenzylalkohol schmilzt bei 86°. Er bildet kleine Nadeln und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung.

Oxymethoxyallylbenzylalkohol.

Der (1,2,4)-Oxymethoxyallylbenzylalkohol krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 37° und ist in Aether und Benzol leicht löslich. Seine alkoholische Lösung liefert mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Farbenreaction.

Pyrazolon und Isopyrazolon;

von

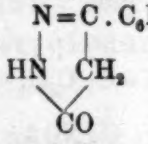
R. von Rothenburg.

Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und nur in ihren Derivaten isomer[1]); dies ist die Summe der Erfahrungen, die ich durch erschöpfendes Studium der mittelst Hydrazinhydrat erhaltenen Pyrazolonderivate im Vergleich mit den durch Phenylhydrazin entstandenen Pyrazolonen gezogen habe. In directem Widerspruch dazu steht die Angabe von S. Ruhemann[2]), der das Isopyrazolon isolirt zu haben glaubt.

Im Nachfolgenden nehme ich daher Gelegenheit, für obigen Satz einige experimentelle Begründungen anzuführen.

Das von mir[3]) im Jahre 1892 auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Th. Curtius sehr genau studierte

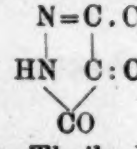
(3)-Phenylpyrazolon,



das aus Hydrazinhydrat und Benzoylessigester entsteht, reagirt fast mit derselben Leichtigkeit als Pyrazolon und als Isopyrazolon, wozu ich einige Beispiele gebe:

a) (3)-Phenylpyrazolon reagirt als Pyrazolon.

(4)-Benzal-(3)-Phenylpyrazolon,



Man erhitzt gleiche Theile Benzaldehyd und (3)-Phenylpyrazolon mehrere Stunden lang auf 180°—200° oder verreibt mit conc. Salzsäure. Die Substanz ist von rothbrauner Farbe, schwer löslich und schmilzt noch nicht bei 250°.

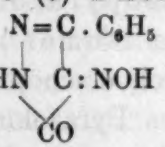
---

[1]) Ber. 27, 787. [2]) Das. S. 1658—1663.

[3]) Inaugural-Dissertation, Kiel 1892; eine genaue Mittheilung erscheint nächstens in diesem Journal nach Abschluss eines Cyclus von Untersuchungen über Abkömmlinge des Hydrazinhydrates.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
C	77,4	76,9	77,0 %
H	4,8	4,8	5,4 „
N	11,3	11,6	11,2 „
O	6,5	6,7	6,4 „.

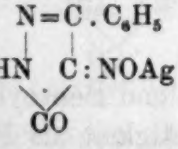
(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon,



Man leitet salpetrige Säure in das mit Wasser aufgeschwemmte Pyrazolon, das schnell feuerroth wird. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Eisessig, aus dem es in herrlichen, feuerrothen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 184°.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C	57,1	57,2 %
H	3,7	3,8 „
N	22,2	22,0 „
O	17,0	17,0 „.

(4)-Isonitroso(3)-Phenylpyrazolon-Silbersalz,

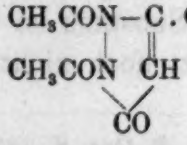


Man giesst zur heissen essigsauren Lösung des Isonitrosokörpers Silbernitratlösung. Beim Erkalten krystallisirt das Silbersalz in prächtigen, diamantglänzenden, purpurrothen Nädelchen, die bei 242° explodiren. Das Silberatom ist durch Alkyle und Acyle ersetzbar.

	Berechnet für $C_9H_6N_3O_2Ag$:	Gefunden:	
Ag	36,5	35,6	36,0 %.

b) (3)-Phenylpyrazolon reagirt als Isopyrazolon.

(1,2)-Diacetyl-(3)-Phenylisopyrazolon,



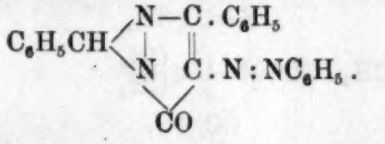
Entsteht bei der Einwirkung überschüssigen Essigsäureanhydrids auf (3)-Phenylpyrazolon bei Siedhitze. Grosse derbe Prismen aus Acetanhydrid, Blättchen aus absolutem Alkohol

und feine, seideglänzende Nadeln aus 30 procentigem Alkohol. Schmelzp. 86°.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:		
C	63,9	63,6	63,7	63,8 %
H	4,9	5,1	5,1	5,0 „
N	11,5	12,0	11,7	11,8 „
O	19,7	19,3	19,5	19,4 „.

Anmerkung. Wenn nur 1 Mol. Anhydrid in Eisessiglösung bei Siedhitze einwirkt, so entsteht (1)-Monoacetyl-(3)-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 122°. Aehnliche Verhältnisse liegen offenbar bei Nef's Benzoylderivaten aus Knorr's (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon vor.

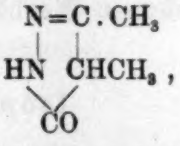
(1,2)-Benzal-(3)-Phenylisopyrazolon-(4)-Azobenzol,



Aus (3)-Phenylpyrazolon-(4)Azobenzol und Benzaldehyd bei 180°—200°. Schmelzp. 131°; sehr feines, rothes Pulver, leicht in heissem Alkohol löslich, schwer in kaltem.

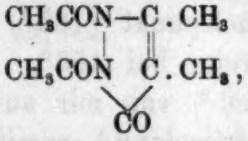
	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
C	75,0	75,2 %
H	4,6	4,6 „
N	15,9	15,7 „
O	4,5	4,5 „.

Ebenso wie das (3)-Phenylpyrazolon gehen auch andere Pyrazolonderivate sehr leicht in Isopyrazolone über, z. B. das aus Methylacetessigester entstehende

(3,4)-Dimethylpyrazolon,  ,

das bei der Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids das

1,2)-Diacetyl-(3,4)-Dimethylisopyrazolon,

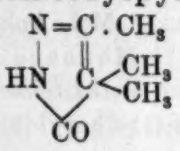
 ,

lange, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 44°, liefert.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
C	55,7	55,4 %
H	5,2	5,2 „
N	14,4	14,7 „
O	24,7	24,7 „.

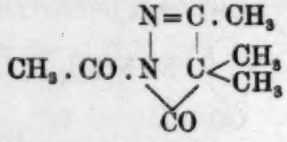
Dagegen giebt das aus Dimethylacetessigester entstehende

(3, 4, 4)-Trimethylpyrazolon,



natürlich nur ein Monoacetylderivat, das

(1)-Acetyl-(3, 4, 4)-Trimethylpyrazolon,

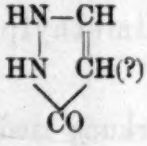


kleine Krystallkörner vom Schmelzp. 168°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	16,7	16,6 %.

Was endlich Silbersalze der Pyrazolone anbetrifft, so konnten unter verschiedenen Bedingungen bei allen, welche nicht sehr ausgesprochen sauren Charakter haben, Silbersalze von fast jedem beliebigen Gehalt, 1 oder 2 Atome Silber enthaltend, aber nie mit scharfen Analysenresultaten, erhalten werden. Sehr rein waren aber stets Silbersalze von Isonitroso- oder Carboxylverbindungen.

In welchem Verhältnisse steht nun Ruhemann's

Isopyrazolon, 

gegenüber diesen Thatsachen?

Es muss ein Polymeres des Pyrazolons sein, worauf auch der hohe Schmelzpunkt (165°) hindeutet, denn das Pyrazolon siedet[1]) bereits bei 156°. Wahrscheinlich ist es ähnlich dem seiner Zeit[2]) von mir aus Formylessigester erhaltenen Trimesinsäuretrihydrazid constituirt, das sich bei etwa

[1]) Ber. 26, 868. [2]) Das. 25, 3441.

100° zersetzt und sehr leicht löslich ist. Da auch eine Molekulargewichtsbestimmung bisher nicht vorliegt, so muss es verfrüht erscheinen, eine Annahme zu machen, die die Grundlage aller Pyrazolonreactionen aufhebt. Aus denselben Gründen kann auch der Ester der sog. Isopyrazoloncarbonsäure nicht wohl existiren, umsomehr, als er kein Hydrazinsalz, sondern, wie der Pyrazolon-(3)-Carbonester, ein Hydrazid liefern müsste.

Hätte Herr Ruhemann die Liebenswürdigkeit gehabt, sich mit dem Entdecker des Pyrazolons in Verbindung zu setzen und seine bezüglichen Abhandlungen genauer zu studiren, so würde er sich seine, wie durch Vorstehendes erhellt, unfertige Veröffentlichung über das Isopyrazolon erspart haben.[1])

Berlin, Juli 1894.

Ueber Phenylisoxazolonimid;

von

R. von Rothenburg.

Wie ich aus einer Notiz des Herrn Prof. E. v. Meyer[2]) ersehe, ist es zu meinem Bedauern meiner Aufmerksamkeit entgangen, dass bereits vor mir Herr P. S. Burns[3]) die richtige Deutung der Constitution des Phenylisoxazolonimids von Obrégia in einer Mittheilung aus dem Laboratorium des Herrn Prof. E. v. Meyer gegeben hat, welches Versehen ich hierdurch zu entschuldigen bitte, indem ich Herrn P. S. Burns die Priorität jener Richtigstellung zuerkenne.

Berlin, den 18. Juli 1894.

---

[1]) Wegen des vorstehenden Satzes wurde Aufnahme in die „Berichte" verweigert; ich überlasse es den Herren Fachgenossen, welche das Gebiet interessirt, sich darüber ein Urtheil zu bilden, ob meine Bemerkung berechtigt war.

[2]) Dies. Journ. [2] 49, 504. [3]) Das. 47, 123.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLIII. Ueber β-Bromchinolin und γ-Bromchinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Je zahlreicher in neuerer Zeit solche Thatsachen festgestellt worden sind, welche einerseits zeigen, wie sehr die Reactionsbeziehungen von Chinolinderivaten mit dem Eintritt bestimmter Substituenten an bestimmte Stellen in ganz überraschender Weise verändert werden können, und andererseits keinen Zweifel mehr gestatten, dass die Gesetzmässigkeiten, welche für die Substitutionsvorgänge am Chinolinkern maassgebend sind, nur in sehr beschränktem Grade mit den gewöhnlichen sog. Orientirungsregeln übereinstimmen, welche sich für die Abkömmlinge des einfachen Benzolkernes ableiten, oder für die schon complicirteren Naphtalinderivate Geltung haben, — um so unzuverlässiger müssen alle diejenigen Ortsableitungen in der Chinolinreihe erscheinen, welche weniger auf directe experimentelle Nachweisungen, als vielmehr wesentlich auf theoretische Abstractionen allgemeinerer Art basirt sind. — Es gilt dieses in erster Reihe für das von mir und Collischonn zuerst dargestellte, aus directer Bromirung des Chinolins hervorgehende Monobromprodukt, für welches allerdings gleich damals bei seiner Entdeckung zweifellos festgestellt werden konnte, dass es das Bromatom an den stickstoffhaltigen Ring des Chinolins gebunden enthält, für welches aber die Entscheidung zu Gunsten der γ-Stellung des Bromatoms, gegenüber der ausserdem nur noch möglichen β-Stellung (und damit die Bezeichnung γ-Bromchinolin), allein auf allgemeine Analogieschlüsse, wie sie den Erfahrungen bei anderen aromatischen Verbindungen entsprechen, gegründet worden ist. — In dieser Erwägung haben wir schon seit längerer Zeit zugleich neben dem Bestreben, das letzte noch fehlende der sieben Monobromchinoline — nach der jetzt üblichen Bezeichnungsweise also die β-Verbindung — darzustellen, unser Augenmerk darauf gerichtet, das nöthige experimentelle Material zur definitiven Erledigung dieser Frage zu gewinnen.

Abgesehen von den schon früher angekündigten[1]) Untersuchungen über die Halogenderivate des Carbostyrils, speciell über α-β-Dibromchinolin und α-γ-Dibromchinolin, die jedoch nicht zu einem entscheidenden Resultat geführt haben, — konnte, Dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Prof. Lassar-Cohn, dem wir für die Ueberlassung eines reichlichen Materials von Kynurensäure zu ausserordentlichem Dank verpflichtet sind, den nächsten Ausgangspunkt zu diesen Studien das Kynuren bilden, um für das dieser Hydroxylverbindung correspondirende Bromderivat die Beziehung zu unserem Bromchinolin durch directen Vergleich festzustellen. — Bekanntlich ist aus dem Kynuren durch Austausch der Hydroxylgrupye gegen Chlor ein Chlorchinolin dargestellt und wiederholt beschrieben worden, das seinem ganzen Verhalten, ich möchte fast sagen seinem chemischen Charakter nach in einem gewissen Gegensatze zu dem sog. γ-Bromchinolin steht und sich vor Allem durch die Reaction, beim Erhitzen mit Salzsäure, sogar verhältnissmässig leicht, in Kynuren rückumgewandelt zu werden, auszeichnet. Während also dieses, bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische, sich durch seinen Geruch unverkennbar als ein Monohalogenderivat charakterisirende Chlorchinolin bei geeigneter Ausführung der Phosphorpentachlorid-Reaction ziemlich glatt und in befriedigender Ausbeute erhalten wird, war das entsprechende Bromchinolin unseres Wissens bisher noch nicht dargestellt. Und wie sich schon früher an einer ganzen Reihe von Beispielen gerade für die Chinolinreihe in auffallender Weise die Erscheinung bemerkbar gemacht hat, dass unter Umständen die Reactionen für Chlor und für Brom durchaus nicht in gleicher Weise verlaufen; wie wir z. B. die dem gewöhnlichen, durch Substitution so leicht entstehenden Bromchinolin entsprechende Chlorverbindung trotz der mannigfaltigsten Versuche weder auf dem gleichen

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **45**, 229. — Diese Untersuchungen, die, wie gesagt, zwar nicht das ursprünglich gesteckte Ziel haben erreichen lassen, aber immerhin eine Reihe anderer, nicht minder interessanter Ergebnisse geliefert haben, finden sich in der Inaug.-Dissertation von Dr. Klavehn (Freiburg i. B. 1893) und in der Inaug.-Dissertation von Dr. Hoeper (Freiburg i. B. 1893) ausführlich beschrieben und sollen demnächst im Auszug mitgetheilt werden. Cl.

Wege haben darstellen, noch überhaupt bis jetzt haben erhalten können, — so zeigte sich auch hier sogleich bei unseren ersten Versuchen, dass auf einen gleich einfachen Austausch der Hydroxylgruppe im Kynuren gegen Brom, wie gegen Chlor nicht die geringste Aussicht vorhanden ist. Offenbar macht sich vielmehr bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Kynuren in ganz auffallender Weise das Bestreben geltend, ausser dem Ersatz des Hydroxylrestes durch Brom zugleich noch eine zweite Stelle am Chinolinkern mit einem Bromatom zu besetzen. Und wenn man die Reaction nicht unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse verlaufen lässt, so wird in der That so gut wie Nichts von einem Monobromprodukt erhalten, sondern es entsteht neben geringen Mengen von höher gebromten Derivaten fast ausschliesslich das weiter unten kurz beschriebene Dibromchinolin, welches nach dem Reinigen bei 82° schmilzt. — Nur dadurch, dass das Kynuren mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Phorphorpentabromid nicht zu lange im Oelbad und nicht höher als auf 120°—130° erhitzt wird, scheint es möglich, neben dieser Dibromverbindung auch das einfache Umsetzungsprodukt zu erhalten. Immerhin aber macht auch so noch die erstere stets den Löwenantheil aus und mehr als $^1/_5$ bis höchstens $^1/_4$ vom Gewicht des Kynurens an dem entsprechenden Monobromchinolin zu gewinnen, ist uns bis jetzt überhaupt nicht gelungen. Giesst man nach beendigter Einwirkung die Reactionsmasse in Eiswasser, so fällt das Dibromchinolin als flockige Masse aus, nach deren Entfernung aus dem Filtrat nach Uebersättigen mit Soda durch Uebertreiben mit Wasserdampf das

Monobromchinolin gewonnen wird. Dasselbe ist nach dem weiteren Reinigen ein hellgelbes Oel von dem intensiven charakteristischen Geruch, welcher allen Monohalogenderivaten des Chinolins eigen ist, und es erstarrt schon beim längeren Stehen im Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen, farblosen Masse, deren Schmelzpunkt wir noch unter Vorbehalt zu 25° angeben. — Dieses Bromchinolin ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar, sondern es beginnt gegen 200° sich dunkel zu färben und bei 270° siedet es unter Schwärzung. Wird das Erhitzen nun unterbrochen, so scheidet sich beim Erkalten eine Krystallmasse aus, welche

nach dem Reinigen sich als das bei 82° schmelzende Dibromchinolin zu erkennen giebt. Der nämlichen Zersetzung unter Bildung dieses Dibromderivates scheint die Verbindung übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich anheimzufallen.

Das Bromchinolin aus dem Kynuren löst sich sehr leicht schon in der Kälte in verdünnten Säuren, — unverkennbar leichter, als sein durch Substitution erhaltenes Isomeres. — Ebenno verbindet es sich sehr leicht — bei kurzem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 60°—80° — mit Jodmethyl. Das Jodmethylat löst sich in Wasser leicht zu einer farblosen Lösung auf und krystallisirt daraus in kleinen, gelben, kurzen Prismen, die bei 265°—270° schmelzen und sich sowohl durch Krystallform wie Schmelzpunkt von dem in langen, gelben Nadeln krystallisirenden, bei 280° schmelzenden Jodmethylat des Isomeren unterscheiden. Im Uebrigen schmelzen beide Jodmethylate unter ganz ähnlichen Erscheinungen der Zersetzung, während ein Theil an die kälteren Stellen des Schmelzröhrchens sublimirt. — Bei der Oxydation seines Jodmethylates in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium liefert das Bromchinolin aus Kynuren kein krystallisirendes Chinolin, und ebenso wenig lässt sich dieses Bromchinolin auf die gewöhnliche Methode in Bromcarbostyril überführen — während beide Reactionen, wie bekannt, und wie weiter unten ausgeführt ist, für das auf dem Wege der Substitution gewonnene Bromchinolin leicht und quantitativ unter Bildung ganz charakteristischer Derivate zutreffen. — Dagegen führt sich das Bromchinolin aus Kynuren beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° leicht und glatt wieder in letzteres über, während einer derartigen Umsetzung auch unter energischerer Einwirkung von Salzsäure unser bisher sog. γ-Bromchinolin bekanntlich nicht zugänglich ist. —

Das oben erwähnte Bibromchinolin aus Kynuren wird nach dem Auswaschen mit verdünnten Säuren, in denen es ganz unlöslich ist, durch Destillation mit Wasserdampf in Form farbloser Flocken erhalten, die aus wässrigem Alkohol in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln mit dem Schmelzpunkte 82° krystallisiren.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	56,01 %.

Dieses Dibromchinolin, offenbar die β-γ-Dibromverbindung, tauscht, wenn es mit concentrirter Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 200° erhitzt wird, seine beiden Bromatome gegen Hydroxyl aus und lässt so das entsprechende β-γ-Dioxychinolin gewinnen als eine in kleinen, farblosen Blättchen krystallisirende Verbindung, welche erst gegen 340° schmilzt. — Auch diese Verbindungen werden weiter untersucht. —

In einer weiteren Versuchsreihe sind wir zur Darstellung des γ-Bromchinolins von der Cinchoninsäure, diesem zweifellos die Carboxylgruppe in γ-Stellung substituirt enthaltenden Chinolinderivat, ausgegangen und, indem wir bei den Versuchen, das aus dem Cinchoninsäureamid gewonnene γ-Amidochinolin über die Diazoverbindung in die entsprechende γ-Bromverbindung überzuführen, auf eigenthümliche, unvorhergesehene Hindernisse stiessen, wurden wir gerade durch die letzteren dazu geführt, nicht nur unser eigentliches Ziel zu erreichen, sondern auch zugleich von demselben γ-Amidochinolin aus noch zu einem weiteren Bromchinolin zu gelangen, für welches eben durch diese Entstehungsweise mit nicht geringerer Sicherheit die β-Beziehung des Bromatomes festgestellt ist. — Da wir durch den Semesterschluss genöthigt sind, die Fortsetzung unserer Untersuchungen für einige Monate zu unterbrechen, so beschränken wir uns für jetzt auf die folgenden kurzen Angaben, um uns die erhaltenen Resultate zu sichern.

Zur Darstellung des Cinchoninsäureamids ist es am besten, den Cinchoninsäureester (nach der Vorschrift von van der Kolk und van Leent[1]) durch Einleiten von Salzsäuregas in die kochende Alkohol-Lösung der Säure dargestellt) mit einem Ueberschuss von concentrirtem, wässrigem Ammoniak unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen zu lassen. Man erhält das Amid gleich rein in Form feiner, farbloser Krystallnädelchen, die bei 181° schmelzen. Ausbeute quantitativ.

Auch die Ueberführung dieses Säureamides in das γ-Amidochinolin nach der A. W. Hofmann'schen Methode

[1]) Rec. de trav. chim. d. Pays-Bas, 8, 217. 1889.

durch Oxydation mit Brom in Alkali-Lösung bietet keine Schwierigkeit und liefert gute Resultate, wenn man einen Ueberschuss von Brom und zu lange und zu heftige Einwirkung vermeidet. In diesem Fall entsteht ein bromhaltiges Nebenprodukt, von dem noch unten weiter die Rede sein wird. Nach beendigter Reaction und nach Entfernen eines in feinen, filzigen Nädelchen ausgeschiedenen Niederschlags schüttelt man die alkalische Lösung wiederholt (8—10 Mal) mit Aether aus. Nach dem Verdunsten der vereinigten ätherischen Lösungen bleibt das γ-Amidochinolin als glänzend weisse, strahlig krystallinische Masse zurück, die bei 69° schmilzt. In Aether wie in Alkohol sehr leicht löslich, ist es in Benzol weniger und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus heissem Wasser, in dem es reichlich löslich ist, erhält man es, wie aus Weingeist in feinen, farblosen Nadeln, die bei 70° schmelzen. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich.

Das γ-Amidochinolin lässt sich in verdünnter Salzsäure nicht diazotiren. Löst man es in concentrirter Salzsäure und tropft in der Kälte die zur Diazotirung nöthige Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung zu, so tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff ein und wenn man nach Beendigung der Reaction die verdünnte Lösung mit Kali übersättigt, so scheidet sich Chlorchinolin ab, das sich nach dem Reinigen in jeder Hinsicht als identisch mit dem durch Phosphorpentachlorid aus dem Kynuren dargestellten Chlorchinolin erweist.

Ganz anders ist der Verlauf der Einwirkung von Natriumnitrit in der Lösung von concentrirter Bromwasserstoffsäure. Beim Eintropfen der Nitritlösung findet die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages statt, dessen Menge sich mit dem Fortschreiten der Reaction vermehrt, bis Alles eingetragen ist. In diesem Falle hat eine einfache Bromirung des γ-Amidochinolines stattgefunden und es ist dasselbe β-Brom-γ-amidochinolin entstanden, welches auch bei der Oxydation des Cinchoninsäureamides anstatt des γ-Amidochinolins erhalten wird, wenn die Reaction nicht vorsichtig geleitet wird, welches endlich auch nach den Versuchen von Frobenius[1])

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass Herr Frobenius in meinem Laboratorium mit einer vergleichenden Untersuchung dieses

im hiesigen Laboratorium aus dem γ-Amidochinolin entsteht, wenn man dieses in Chloroform-, oder Eisessig-Lösung direct bromirt. — Diese Verbindung ist in Aether und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in feinen, farblosen Nadeln, die bei 203° schmelzen und unzersetzt zu farblosen, glänzenden, fächerartig gruppirten Nadeln sublimiren.

	Berechnet für $C_8H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,8	35,5 %.

Schliesslich nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns doch noch gelungen, das γ-Amidochinolin zu diazotiren und zwar durch die Methode, die uns bisher noch nie, auch nicht in den hartnäckigsten Fällen, im Stiche gelassen hat, nämlich in Schwefelsäurehydrat-Lösung. Trägt man in die eisgekühlte Lösung des γ-Amidochinolins in Schwefelsäurehydrat unter gutem, fortwährendem Umrühren das feingepulverte Natriumnitrit ein, so bildet sich ohne merkliche Entwicklung von Salpetrigsäure eine rothe Lösung, in welcher nach 4—5stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Diazotirung beendet ist. Trägt man diese Lösung in Wasser ein, so erfolgt stürmische Entwicklung von Stickstoffgas und als Produkt der Umsetzung ist Kynuren in guter Ausbeute gebildet.

In gleicher Weise erfolgt beim Eintragen des diazotirten Produktes in eine nach der gewöhnlichen Vorschrift hergestellte Kupferbromürlösung lebhafte Gasentwicklung und bei der Destillation der nach beendigter Umsetzung alkalisch gemachten Reactionsmasse mit Wasserdampf geht in reichlicher Ausbeute das oben beschriebene Bromchinolin über, das durch alle die angegebenen Reactionen mit dem aus Kynuren dargestellten Präparat identificirt werden konnte.

Endlich auch für das β-Brom-γ-amidochinolin hat sich die Diazotirungsmethode mittelst Schwefelsäurehydrat bewährt. Trägt man das genau in der beschriebenen Weise

---

γ-Amidochinolins gegenüber den benzolseitig-amidirten Chinolinen beschäftigt ist, die schon mancherlei interessante Resultate ergeben hat. So geht z. B. das γ-Amidochinolin selbst beim Nitriren in Nitro-Kynuren über, während die Acetverbindung (Schmelzp. 90°) als solche nitrirbar zu sein scheint. Cl.

hergestellte Diazotirungsprodukt in die 50—80fache Menge Alkohol ein, dampft nach beendigter Stickstoffentwicklung zur Trockne und behandelt den Rückstand nach dem Eintragen in einen Ueberschuss von Alkalilauge mit Wasserdampf, so destillirt Bromchinolin über, das in allen seinen Reactionen mit dem von uns bisher als γ-Bromchinolin angesprochenen Produkt der directen Bromirung identificirt werden konnte. Dass dasselbe von nun an als β-Bromchinolin bezeichnet werden muss, kann hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen.

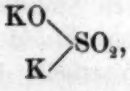
Freiburg i./B., 1. August 1894.

CXLIV. Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits;

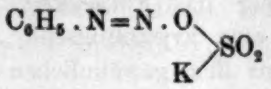
von

Ad. Claus.

Wenn man Das, was in dem neuesten Hefte der Berichte[1]) über diesen Gegenstand von Hantzsch in experimenteller Beziehung angegeben wird, vorurtheilsfrei verfolgt, so wird man kaum zweifelhaft sein können, dass die beiden Salze ihrem ganzen Verhalten nach den beiden Constitutionsformeln entsprechen, welche sich aus der Structur des neutralen Kaliumsulfits:



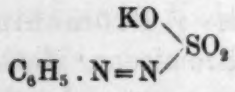
dadurch ableiten, dass der einwerthige Benzoldiazorest das eine Mal für das an Sauerstoff gebundene, das andere Mal für das direct an den Schwefel gebundene Kaliumatom in dem Molekül vorhanden ist. — Die nach der ersten Formel:



zusammengesetzte Verbindung, die man als kaliumsulfonsaures Diazobenzol bezeichnen könnte, entspricht dem

[1]) Ber. 27, 1726.

orangerothen, unbeständigen Salze. Es besitzt einerseits die Eigenschaften eines wirklichen schwefligsauren Salzes, andererseits nicht mider das charakteristische Verhalten eines wahren Diazo-Sauerstoffsalzes. — Die der zweiten Formel:



entsprechende Verbindung ist das diazobenzolsulfonsaure Kalium; und alle Eigenschaften, die man im Gegensatz zu ihrer Isomeren von dieser Verbindung zu erwarten hat, finden sich in der That von dem schon früher bekannten, gelben, beständigen Salze prästirt.[1])

Ob es überhaupt eine Berechtigung hat, für die Diazoverbindungen auf Grund der bis jetzt bekannten Thatsachen so, wie es die Hantzsch'sche Theorie ableitet, Stereoisomerie anzunehmen, das mag zunächst ganz dahingestellt bleiben. Wenn aber dazu die Voraussetzung gemacht wird, dass Verbindungen von so durchaus verschiedenem chemischen Verhalten, wie es doch unbestritten die beiden besprochenen Salze in der That zeigen, structuridentisch seien; — dann — bedarf es wirklich keines weiteren Wortes mehr zur Charakteristik dieser Theorie.

Freiburg i./B., 18. Juli 1894.

---

[1]) In Betreff der Reaction selbst möchte ich hinzufügen, dass nach den Versuchen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Gäss ausgeführt habe, statt des salpetersauren Salzes des Diazobenzols mit dem gleichen Erfolg auch das Diazochlorid verwendet werden kann. Im letzteren Fall hat man den Vortheil, in viel concentrirterer Lösung arbeiten zu können, da z. B. eine 14% Diazobenzolchlorid enthaltende Lösung bei −10° noch leicht herzustellen ist.

Wendet man zur Umsetzung schwefligsaures Natrium und Natriumcarbonat an, so entsteht auch mittelst der concentrirten Diazochlorid-Lösung keine Ausscheidung. Versucht man durch Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung die Flüssigkeit auszusalzen, so beginnt nach kurzem Schütteln eine krystallinische Ausscheidung einzutreten, allein dieselbe besteht aus dem gewöhnlichen gelben diazosulfonsaurem Natronsalz, welches mit R-Salz nicht Farbstoff bildet. — Rührt man dagegen in die frisch bereitete, orangegelbe Natronsalzlösung eine concentrirte kalte Lösung von Kaliumcarbonat, so beginnt sofort die Ausscheidung der orangefarbenen Krystallblättchen von kaliumsulfonsaurem Diazobenzol.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

19. Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat;

von

Th. Curtius und G. M. Dedichen.[1])

Das Diamid N_2H_4 darzustellen, ist noch nicht gelungen. Ja es ist sogar zweifelhaft geworden, ob dieser Körper als solcher existenzfähig ist.

Andererseits ist es aber auch noch nicht möglich gewesen, vom Phenylhydrazin unmittelbar zum freien Hydrazinhydrat oder einem Diammoniumsalz zu gelangen. Es schien daher von besonderem Interesse zu versuchen, ob Hydrazinhydrat auf irgend eine Weise in den Benzolkern derart eingreifen könnte, dass man Phenylhydrazin, resp. ein Derivat desselben erhielte.

Man konnte zwar kaum bezweifeln, dass Hydrazinhydrat die Stammsubstanz sämmtlicher Hydrazine sei, indem die Constitution und das wesentliche Verhalten der zahlreichen, mittelst Hydrazinhydrat gewonnenen Verbindungen der Constitution und dem Verhalten der Phenylhydrazinderivate völlig entspricht. Es fehlte aber immer noch ein unmittelbar experimenteller Beweis, der nur dadurch erbracht werden konnte, dass eine Synthese eines Hydrazinderivates mittelst Diammoniumverbindungen gelang, welche ebenfalls auf Umwegen aus dem Anilin effectuirt werden konnte.

Man hätte natürlich auch versuchen können, Alkyle der Fettreihe an Stelle von Wasserstoff in das Diamid einzuführen.

Diese letzteren Versuche hat indessen schon v. Rothenburg angestellt und gefunden[2]), dass Halogenalkyle, auch Halogenbenzyl auf Hydrazinhydrat nicht substituirend einwirken, sondern wie auf alkoholisches Alkali reagiren, indem unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

---

[1]) Vergl. G. M. Dedichen, „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat" Dissert. Kiel, März 1894 bei Schmidt u. Klaunig.

[2]) Ber. 26, 865.

So erhielt v. Rothenburg aus Jodäthyl und Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5J} + N_2H_5 . OH = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + N_2H_5 . J + H_2O$$

Aethylen und Diammoniumjodid, aus Benzylchlorid dem entsprechend Stilben etc.

Wir haben daher versucht, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die verschiedensten substituirten Benzole, durch Benzolreste unmittelbar substituirte Hydrazine synthetisch darzustellen.

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Hydrazinhydrat verdrängt aus einfach substituirtem Benzol, wie Halogenbenzolen $C_6H_5 . Cl$, $C_6H_5 . Br$, $C_6H_5 . J$, oder Benzolazid $C_6H_5 . N_3$, oder Anilin $C_6H_5 . NH_2$, oder Benzonitril $C_6H_5 . CN$, selbst bei höherer Temperatur unter Druck und bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln niemals den Substituenten, wie man solches im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Jodbenzol}}{C_6H_5J} + 2N_2H_4 , H_2O = N_2H_5J + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5NH . NH_2} + H_2O$$

erwarten sollte.

Biderivate des Benzols mit beliebiger Stellung der Substituenten, z. B. Halogennitrobenzole, Chlorbrombenzole, Nitroaniline, Halogenaniline, scheinen nach den bisherigen, zahlreich aufgestellten Versuchen ebenfalls ganz unfähig zu sein, mit Hydrazinhydrat zu reagiren.

In den Triderivaten des Benzols kann dagegen unter Umständen ein Substituent durch den Hydrazinrest $(NHNH_2)'$ verdrängt werden, und zwar sind die Dinitrohalogenbenzole besonders hierzu geeignet. Als Regel hat sich aber ergeben, dass das Halogenatom in solchen Verbindungen nur dann durch die Gruppe $(N_2H_3)'$ ersetzt wird, wenn die drei Substituenten die Stellung 1, 2, 4 einnehmen. Dargestellt und genauer untersucht wurde so das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin $C_6H_3(NO_2)_2NH . NH_2$.

Ein Tetraderivat des Benzols, wie das Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl(1,2,4,6)$ wirkt sehr leicht auf Hydrazinhydrat unter Bildung von Trinitrophenylhydrazin $C_6H_2(NO_2)_3NHNH_2$ ein.

Wie man sieht, reagirt ein mit dem Benzolkern verbundenes Halogenatom mit Hydrazinhydrat erst dann, wenn gleichzeitig noch mindestens zwei Atomgruppen, und zwar am besten Nitrogruppen eingetreten sind. Nothwendig ist ferner, dass die drei Substituenten sich in der unsymmetrischen Stellung zu einander befinden.

Das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin $C_6N_3(NO_2)_2NHNH_2$ und das 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin $C_6N_2(NO_2)_3NHNH_2$ haben wir so mittelst Hydrazinhydrat synthetisch dargestellt. Aber nun fehlte die Synthese derselben Produkte aus dem 1, 2, 4-Dinitroanilin und dem 1, 2, 4, 6-Trinitroanilin mittelst Diazotirung und Reduction. Man kennt bisher nur die Mononitrophenylhydrazine. Wir haben daher auch das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin aus 1, 2, 4-Dinitroanilin durch Diazotiren und Reduciren synthetisch dargestellt. Dadurch, dass die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Hydrazine sich in jeder Beziehung als vollkommen identisch erwiesen, ist nun der Beweis erbracht, dass die Gruppe $(NHNH_2)'$ des Phenylhydrazins in der That constitutionell identisch ist mit dem noch unbekannten Diamid $NH_2 . NH_2$, welches, mit einem Molekül Wasser verbunden, das bekannte Hydrazinhydrat bildet.

Hydrazinhydrat und Mono- oder Biderivate des Benzols.

Um die Wirkung des Hydratwassers aufzuheben, wurde frisches Baryumoxyd zugesetzt, jedoch trat bei einer Temperatur von 230° keine Reaction ein. Es wurde der Benzolkern weiter durch negative Gruppen substituirt, und zwar wurden die Parasubstitutionsproducte als die reactionsfähigsten erkannt. Auch versuchten wir in einigen parasubstituirten Anilinen die Amidogruppe durch den Hydrazinrest zu ersetzen.

Anders wie ein Halogenatom kann sich unter Umständen die Gruppe $\left(N\begin{matrix}\diagup N \\ \Vert \\ \diagdown N\end{matrix}\right)'$ des Azoimids im Benzolkern gegen Hydrazinhydrat verhalten.

Noelting, Grandmougin und O. Michel[1]) haben

[1]) Ber. 25, 3331.

schon gezeigt, dass p-Nitrodiazobenzolimid $C_6H_4\begin{cases}NO_2\,(1)\\N_3\,(4)\end{cases}$ durch Kochen mit alkoholischem Alkali nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_4N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases} + HN_3$$

p-Nitrodiazobenzolimid — p-Nitrophenol

in p-Nitrophenol und Stickstoffwasserstoff verwandelt wird.

Man durfte daher erwarten, dass Hydrazinhydrat ebenso wirken werde und nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_4N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + 2N_2H_4\,,\ H_2O = NO_2\,.\,C_6H_4NHNH_2 + N_3\,.\,N_2H_5 + H_2O$$

p-Nitrodiazobenzolimid — Nitrophenylhydrazin — Stickstoffdiammonium

p-Nitrophenylhydrazin neben Stickstoffdiammonium liefern würde.

Eigenthümlicher Weise wirkt jedoch Hydrazinhydrat hier reducirend ein, indem die beiden Körper in alkoholischer Lösung unter starker Erwärmung und Gasentwicklung heftig mit einander reagiren. Es entsteht Stickstoff, Ammoniak, Nitrobenzol und p-Nitroanilin. Und zwar lässt sich von dieser Reaction nachstehendes Bild in zwei Phasen gewinnen:

I. $3C_6H_4(NO_2)N_3 + 3N_2H_4,\ H_2O = 3C_6H_4(NO_2)NH_2 + 5N_2 + 2NH_3 + 3H_2O.$

p-Nitrodiazobenzolimid — Hydrazinhydrat — p-Nitroanilin.

II. $C_6H_4(NO_2)N_3 + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_5NO_2 + 2N_2 + NH_3 + H_2O.$

p-Nitrodiazobenzolimid — Nitrobenzol.

Analog sollte demgemäss Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$, selbst Anilin, Benzol, Stickstoff und Ammoniak geben.

Die Reaction verläuft hier fast ausschliesslich im Sinne der oben für die entsprechende Nitroverbindung gegebenen ersten Phase nach der Gleichung:

$$3C_6H_5N_3 + 3N_2H_4,\ H_2O = 3C_6H_5NH_2 + 5N_2 + 2NH_3 + 3H_2O$$

Diazobenzolimid — Anilin

unter Bildung von Anilin, Stickstoff und Ammoniak.

Nur Spuren Benzol entstehen hier nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_3 + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_6 + N_2 + 3NH_3 + H_2O.$$

Diazobenzolimid — Benzol

Benzazid, $C_6H_5CON_3$, reagirt dagegen, wie auch a priori zu erwarten war, wie ein Säurechlorid auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + 2N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + \underset{\text{Stickstoffdiamonium.}}{N_3 . N_2H_5} + H_2O.$$

Weder Stickstoff noch Ammoniak treten auf; unter Erwärmung bilden sich glatt Benzhydrazid und Stickstoffdiammonium.

Hydrazinhydrat und die Cyangruppe (CN)'.

Gelegentlich eines Versuches über die Einwirkung von Benzonitril auf Hydrazinhydrat wurden Resultate erzielt, welche es wünschenswerth machten, die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf die Cyangruppe näher kennen zu lernen.

Es war nicht wahrscheinlich, dass Benzonitril und Hydrazinhydrat, unter Trennung des Cyancomplexes vom Kern, auf einander reagiren würden, aber man konnte erwarten, dass vielleicht Benzhydrazid und Ammoniak nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONH . NH_2} + NH_3$$

sich bilden würden.

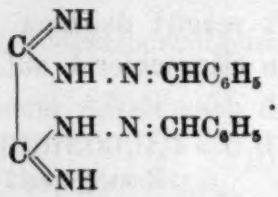
Die Reaction verläuft anders, wie aus der Einwirkung von Cyan auf Hydrazinhydrat erkannt werden konnte.

Cyan und Diamid addiren sich beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat unter schwacher Erwärmung nach der Gleichung:

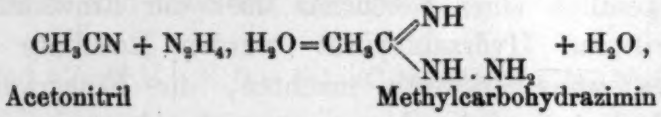
$$\begin{array}{l} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N \end{array} + 2N_2H_4 . H_2O = \begin{array}{l} C\begin{cases} NH \\ NH . NH_2 \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} NH . NH_2 \\ NH \end{cases} \end{array}$$

zu einem weissen, leicht zersetzlichen Körper, welcher die Formel $\begin{array}{l} C\begin{cases} NH \\ NHNH_2 \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} NH \\ NHNH_2 \end{cases} \end{array}$ besitzt und Carbohydrazimin genannt werden mag.

Carbohydrazimin enthält zwei Hydrazinreste und condensirt sich schon beim Schütteln in wässriger Lösung mit Benzaldehyd zu Benzalcarbohydrazimin von der Zusammensetzung:

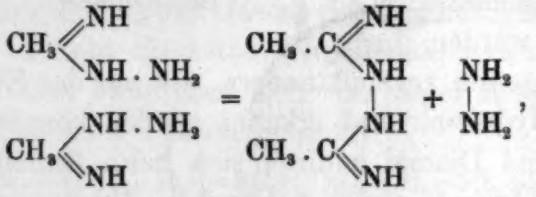


Auch wenn Acetonitril und Hydrazinhydrat aufeinander wirken, was erst bei hoher Temperatur unter Druck der Fall ist, ist anzunehmen, dass die Reaction zunächst der vorigen folgendermassen analog verläuft:

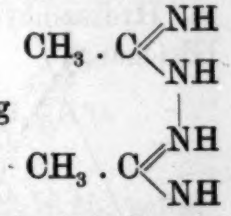


Acetonitril — Methylcarbohydrazimin

dass Diamid sich einfach an das Nitril anlagert und Methylcarbohydrazimin $CH_3.C(=NH)(NHNH_2)$ sich bildet. Bei der hohen Temperatur treten aber zwei Moleküle der letzteren Verbindung zusammen unter Abspaltung von Hydrazin:



so dass ein Körper von der Zusammensetzung



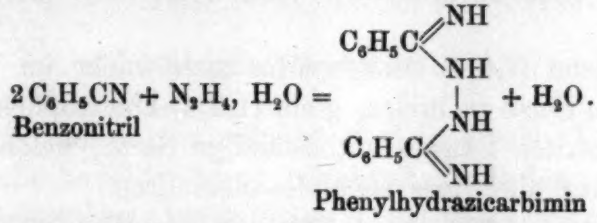
erhalten wird, welcher **Methylhydrazicarbimin** genannt werden mag. Das abgespaltene Diamid zersetzt sich wie bei all derartigen Reactionen[1]) unter Ammoniak- und Stickstoffbildung.

Mit dieser obigen Formel steht auch das Verhalten des Körpers im Einklang: Methylhydrazicarbimin enthält keine freien Amidogruppen mehr und giebt deshalb keine Condensationsproducte mit Aldehyden. Es spaltet ferner beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien kein Hydrazin mehr ab; dagegen entweicht beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge

[1]) Ber. **26**, 405 u. **27**, 57.

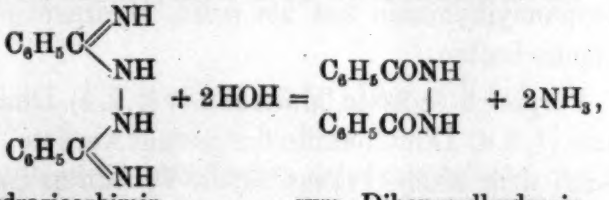
Ammoniak, indem sehr wahrscheinlich die beiden freien Imide als Ammoniak entfernt und durch Sauerstoff ersetzt werden.

Ganz analog wirkt Hydrazinhydrat auf Benzonitril. Phenylhydrazicarbimin entsteht nach der Gleichung:



Phenylhydrazicarbimin

Phenylhydrazicarbimin zeigt genau das gleiche Verhalten wie Methylhydrazicarbimin. Ob durch Einwirkung von Alkalien im Sinne der Gleichung aus Phenylhydrazicarbimin



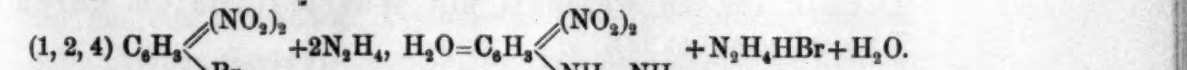
Phenylhydrazicarbimin — sym. Dibenzoylhydrazin

symm. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$ [1]), entsteht, ist noch nicht nachgewiesen.

Hydrazinhydrat und dreifachsubstituirte Benzole.

Hydrazinhydrat wirkt auf (1,2,4)-Dinitroanilin nicht ein. Mit (1,2,4)-Chlor- oder Brom-dinitrobenzol reagirt es dagegen unter Selbsterwärmung sehr heftig.

Es bildet sich das gesuchte (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin und chlor- resp. bromwasserstoffsaures Hydrazin:



(1, 2, 4)-Bromdinitrobenzol — (1, 2, 4)-Dinitrophenylhydrazin.

Also erst durch Einführung zweier negativer Nitrogruppen wird das Halogenatom gegen Hydrazinhydrat empfindlich, und es entsteht durch Austausch von Halogen gegen $(NHNH_2)'$ ein dinitrosubstituirtes Phenylhydrazin, welches dem Phenylhydrazin in der Constitution und dem Verhalten völlig analog ist. Es verhält sich zu Phenylhydrazin wie Dinitroanilin zu

[1]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung II. „Hydrazide und Azide organischer Säuren".

Anilin und stellt einen bei 180° schmelzenden, in intensiv rothen Prismen krystallisirenden Körper dar.

Mit Aldehyden und Ketonen, auch mit Acetessigester, entstehen wohl charakterisirte, lebhaft gefärbte Condensationsproducte.

Während (1,2,4)-Dinitroanilin nicht mehr im Stande ist mit Säuren Salze zu bilden, giebt (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin mit concentriten Säuren luftbeständige Salze, welche in wässriger Lösung allerdings ebenfalls dissociiren.

Ein Wasserstoffatom des Dinitrophenylhydrazins lässt sich durch Natrium, durch die Acetyl- und durch die Nitrosogruppe ersetzen.

Dinitrophenylhydrazin hat als prim. Hydrazin stark reducirende Eigenschaften.

Zum Vergleich musste dasselbe (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin aus (1,2,4)-Dinitroanilin dargestellt werden. Wir haben zunächst nach dem alten Griess'schen Verfahren das noch unbekannte, reine Dinitrodiazobenzolnitrat $C_6H_3(NO_2)_2N:N.NO_3$ dargestellt und letzteres mit Zinnchlorür zu Dinitrophenylhydrazin reducirt.

Das so erhaltene 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin erwies sich mit dem mittelst Hydrazinhydrat dargestellten als völlig identisch.

Auch die Condensationsprodukte mit Aldehyden und Aceton waren beiderseits dieselben. Beide Hydrazine sind also (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin. Hieraus darf man mit vollem Recht den Schluss ziehen, dass das Phenylhydrazin Diamid ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist.

Hydrazinhydrat und vierfach substituirtes Benzol.

Werden noch mehr negative Nitrogruppen in den Benzolkern eingeführt, so wird das Halogen weiter gelockert.

So reagirt Pikrylchlorid $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\Cl\end{cases}$ mit Hydrazinhydrat schon in der Kälte unter heftigem Zischen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\Cl\end{cases} + 2N_2H_4,\ H_2O = C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\HN.NH_2\end{cases} + N_2H_4,\ HCl + H_2O$$

Pikrylchlorid — Pikrylhydrazin

unter Bildung von Pikryl- oder 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\HN.NH_2\end{cases}$. Trinitrophenylhydrazin verhält sich wie Dinitrophenylhydrazin; es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, bildet mit Aldehyden und Ketonen stark gefärbte, gut krystallisirte Condensationsprodukte und giebt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat.

Es ist empfindlicher gegen Alkalien, wie die Dinitroverbindung, und bildet mit Säuren keine Salze mehr.

Experimenteller Theil.

Hydrazinhydrat und Mono- oder Biderivate des Benzols.

Hydrazinhydrat und Jodbenzol.

Aequivalente Mengen Hydrazinhydrat und Jodbenzol C_6H_5J wurden im zugeschmolzenen Rohre 5—6 Stunden bei Gegenwart von gepulvertem Baryumoxyd auf 100°, 130°, 150°, 180°, 200° und 230° erhitzt.

Nach jedem Versuche wurde die Masse mit Wasserdampf destillirt, wobei immer nur unverändertes Jodbenzol überging, niemals aber Phenylhydrazin nachweisbar war.

Die erkalteten Röhren enthielten meistens keinen Druck; nur aus den auf höhere Temperatur erhitzten Röhren entwich beim Oeffnen etwas Ammoniak, welches aus zersetztem Hydrazin herrührte.

Hydrazinhydrat und p-substituirte Biderivate des Benzols.

p-Nitroanilin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\,(1)\\NH_2\,(4)\end{cases}$, p-Bromanilin, $C_6H_4\begin{cases}Br\,(4)\\NH_2\,(1)\end{cases}$,

p-Chloranilin, $C_6H_4\begin{cases}Cl\,(1)\\NH_2\,(4)\end{cases}$, p-Jodanilin, $C_6H_4\begin{cases}J\,(1)\\NH_2\,(4)\end{cases}$,

p-Nitrojodbenzol, $C_6H_4\begin{cases}J\,(1)\\NO_2\,(4)\end{cases}$, und p-Nitro-Brombenzol, $C_6H_4\begin{cases}Br\,(1)\\NO_2\,(4)\end{cases}$, traten sämmtlich bei zahlreichen analogen Versuchen mit und ohne Baryumoxyd mit Hydrazinhydrat ebenfalls nicht in der gewünschten Weise in Reaction. p-Nitrojodbenzol lieferte nach dem Erhitzen auf 230° jodwasserstoffsaures Hydrazin; der übrige Röhreninhalt war aber bei dieser Temperatur vollständig verschmiert.

Hydrazinhydrat und Diazobenzolimide.

Hydrazinhydrat und p-Nitrodiazobenzolimid.

Beide Körper wirken nach der Gleichung:

$$\underset{\text{p-Nitrodiazobenzolimid}}{3\,C_6H_4(NO_2)N_3} + 3\,N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{p-Nitroanilin}}{3\,C_6H_4(NO_2)NH_2} + 5\,N_2 + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$$

unter Bildung von p-Nitroanilin, Stickstoff und Ammoniak auf einander ein. Daneben entstehen im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{p-Nitrodiazobenzolimid}}{C_6H_4(NO_2)N_3} + N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 2\,N_2 + NH_3 + H_2O$$

Nitrobenzol neben Stickstoff und Ammoniak.

p-Nitrodiazobenzolimid, $C_6H_4(NO_2)N_3$, wurde aus p-Nitroanilin dargestellt. Nach dem Diazotiren, wobei immer kleine Mengen Nitroanilin unangegriffen bleiben, filtrirt man und versetzt die klare Lösung mit Brom (1. Mol.), in wässrigem Bromkalium gelöst.[1]) Das Diazoperbromid, $(NO_2)C_6H_4N_2Br.Br_2$, scheidet sich als voluminöser, gelber Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und in kleinen Portionen in durch Eis gekühltes, wässriges Ammoniak unter fortwährendem Umrühren eingetragen wird.

Das gebildete Diazoimid, $(NO_2)C_6H_4N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases}$, scheidet sich als leichtes, graugelbes Pulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelz-

[1]) Ber. 25, 3329.

punkt 71°[1]) bildet. p-Nitrodiazobenzolimid lässt sich trocken unzersetzt aufbewahren.

3 Grm. p-Nitrobenzolazoimid wurden mit sehr wenig Alkohol übergossen und 2 Grm. Hydrazinhydrat langsam zugegeben. Das entweichende Gas wurde nach dem Waschen in einer Drechsel'schen Flasche, welche wenig Wasser enthielt, in einem Litercylinder über Wasser aufgefangen. Der Kolbeninhalt erwärmt sich von selbst allmählich bis zum Sieden und eine stürmische Gasentwicklung findet statt, die man durch Kühlen mit kaltem Wasser mässigen kann.

Die Reaction wird zuletzt durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der Kolbeninhalt wurde angesäuert und mit Wasserdampf destillirt, wobei Nitrobenzol übergeht, p-Nitroanilin dagegen bleibt zurück.

Das Nitrobenzol wurde mit Aether ausgezogen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers als solches gewogen. Es siedete bei 207°, erstarrte in einer Eismischung und lieferte durch Reduciren mit Zink und Salzsäure Anilin. Dieser Körper ist somit zweifellos Nitrobenzol.

Der gelbe Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurde alkalisch gemacht und ebenfalls mit Aether ausgezogen, wobei ein gelber Körper in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Aethers und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte er den Schmelzpunkt des p-Nitroanilins bei 147°.

0,1114 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,0 Ccm. N bei 23° und 754 Mm.; entsprechend 0,02236 Grm. N.

Berechnet für $NO_2C_6H_4NH_2$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	20,33 % N	20,10 % N.

Der ammoniakalische Inhalt der kleinen Waschflasche wurde mit Salzsäure eingedampft, und erwies sich getrocknet als Chlorammonium.

Aus 3 Grm. p-Nitrodiazobenzolimid wurde auf diese Weise Folgendes erhalten:

0,326 Grm. NH_4Cl = 0,104 Grm. NH_3; 840 Ccm. Stickstoff bei 20° und 753 Mm., entspr. 0,952 Grm. N; 0,725 Grm. Nitrobenzol und 1,56 Grm. p-Nitroanilin.

---

[1]) Griess, JB. 1866, 956.

Diazobenzolimid und Hydrazinhydrat.

Die Reaction verläuft, im Unterschied von der vorigen, fast ausschliesslich im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Diazobenzolimid}}{3C_6H_5N_3} + 3N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Anilin}}{3C_6H_5NH_2} + 5N_2 + 2NH_3 + 3H_2O$$

unter Bildung von Anilin, Stickstoff und Ammoniak.

Nebenher entstehen Spuren von Benzol nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Diazobenzolimid}}{C_6H_5N_3} + N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + 2N_2 + 3NH_3 + H_2O.$$

Diazobenzolimid wurde aus Phenylhydrazin durch Diazotiren und Kochen des entstandenen Nitrosophenylhydrazins mit Wasser dargestellt.[1]) Das so erhaltene dunkelbraune Oel wurde, mit Wasserdampf gereinigt, zu den Versuchen verwandt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die beim p-Nitrodiazobenzolimid beschriebene. Das Diazobenzolimid wurde mit wenig Alkohol verdünnt, reagirte aber nicht so heftig mit Hydrazinhydrat, wie das Nitroprodukt; die Flüssigkeit erhitzt sich zuerst von selbst, nachher erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade.

1,2 Grm. Diazobenzolimid und 1,2 Grm. Hydrazinhydrat gaben 470 Ccm. N bei 22° und 754 Mm., entsprechend 0,528 Grm. N; berechnet nach obiger Gleichung 0,56 Grm. N.

Ferner wurden erhalten 0,46 Grm. HH_4Cl, entsprechend 0,147 Grm. NH_3; berechnet 0,17 Grm. NH_3.

Der Kolbeninhalt wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat roch deutlich nach Benzol; letzteres war aber in so geringen Spuren vorhanden, dass es nicht isolirt wurde.

Das Anilin wurde der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether entzogen und konnte leicht identificirt werden.

Benzazid, $C_6H_5.CON_3$, und Hydrazinhydrat reagiren mit einander nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + 2N_2H_4,\ H_2O = \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + \underset{\text{Stickstoffdiammonium}}{N_3.N_2H_5} + 2H_2O$$

unter Bildung von Benzhydrazid und Stickstoffdiammonium. Benzhydrazid wurde durch Natriumnitrit und Essigsäure diazo-

[1]) Ber. 8, 1009.

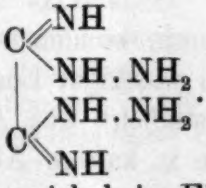
tirt.[1]) Das in berechneter Menge entstandene Benzazid erwies sich als rein. 2 Grm. Benzazid wurden in Alkohol gelöst und mit 2 Grm. Hydrazinhydrat versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es tritt aber keine Gasentwicklung auf. Das Reactionsgemisch wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das halberstarrte Produkt mit wenig Wasser versetzt und das ausfallende Benzhydrazid abfiltrirt. Letzteres schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 112° und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften dieses Körpers. Die Mutterlauge von dem abfiltrirten Benzhydrazid wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wurde mit Natronlauge genau neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und als Stickstoffnatrium gewogen.

Gefunden wurde ca. 75 % der theoretischen Menge Stickstoffwasserstoff. Eine kleine Probe wurde in das Silbersalz übergeführt und durch dessen explosive Eigenschaften charakterisirt.

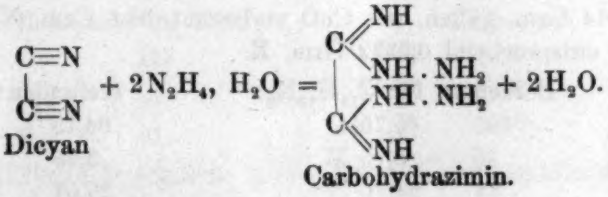
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile.

Cyangas und Hydrazinhydrat.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyan hat uns Herr Dr. v. Rothenburg in liebenswürdigster Weise unterstützt, wofür wir demselben auch hier unseren besten Dank sagen.

Carbohydrazimin  .

Die beiden Körper addiren sich beim Einleiten des Gases in Hydrazinhydrat unter schwacher Erwärmung nach der Gleichung:



Dicyan — Carbohydrazimin.

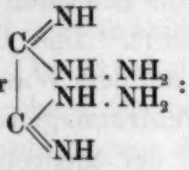
[1]) Curtius, Ber. 23, 3025.

Das Produkt ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, und krystallisirt aus 16 procent. Alkohol in weissen, flachen Nadeln.

Carbohydrazimin ist leicht zersetzlich, schon beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade verändert es sich. Es wird bei 125°—128° gelb, bei 140° orangegelb, bei 155°—160° roth, bei 195° rothbraun. Der Rückstand schmilzt bei 250° noch nicht.

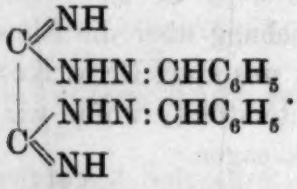
0,1183 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0891 Grm. CO_2 und 0,0828 Grm. H_2O, entsprechend 0,0243 Grm. C und 0,0091 Grm. H.

0,1441 Grm. gaben mit CuO verbrannt 94,1 Ccm. N bei 750 Mm. und 22°, entsprechend 0,1051 Grm. N.



Berechnet für			Gefunden:
C_2	24	20,69 C	20,54 %
H_8	8	6,90 H	7,69 „
N_6	84	72,41 N	72,91 „
M	116	100,00	101,14 %.

Benzalcarbohydrazimin.



Carbohydrazimin condensirt sich mit Benzaldehyd leicht beim Schütteln in wässriger Lösung zu Benzalcarbohydrazimin. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hell broncefarbigen Blättchen, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 218° schmelzen.

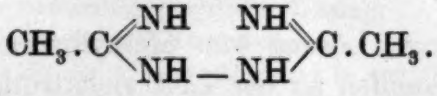
0,1361 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3301 Grm. CO_2 und 0,0729 Grm. H_2O, entsprechend 0,0900 Grm. C und 0,00825 Grm. H.

0,1214 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,6 Ccm. N, bei 756 Mm. und 17°, entsprechend 0,0352 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6$:		Gefunden:
C_{16}	192	65,75 C	66,13 %
H_{16}	16	5,49 H	5,95 „
N_6	84	28,76 N	29,01 „
M	292	100,00	101,09 %.

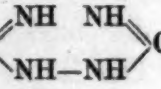
Hydrazinhydrat und Acetonitril.

Methylhadrazincarbimin,



Acetonitril wird weder in der Kälte, noch bei längerem Kochen von Hydrazinhydrat angegriffen. Werden dagegen die beiden Componenten im Rohr 5—10 Stunden auf 150° erhitzt, so entsteht ein weisser, krystallinischer Körper, welcher sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether, Ligroin, Benzol und Chloroform fast gar nicht löst. Die Röhren enthalten starken Druck und beim Oeffnen entweicht Ammoniak und Stickstoff in Strömen, von zersetztem Diamid herrührend. Die weissen, würfelförmigen Krystalle, welche die Röhre erfüllen, werden abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol abgespült, auf dem Thonteller gepresst und getrocknet. Sie sind in heissem Alkohol leicht löslich und schmelzen bei 197°—198°.

0,1620 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 68,3 Ccm. N., bei 16° und 758 Mm., entsprechend 0,07942 Grm. N.

Berechnet für 			Gefunden:
N_4	56	49,19	49,02 %.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Raoult durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wässrigen Lösung im Beckmann'schen Apparat bestimmt.

Angewandt 25,683 Grm. Wasser:

E = Erstarrungspunkt des Wassers,
E' = Erstarrungspunkt der Lösung,
C = die beobachtete Depression,
A = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. des Lösungsmittels berechnete Depression.

	E	E'	C	A
I.	3,965	3,825	0,140	0,2183
II.	3,965	3,730	0,235	0,1920
III.	3,965	3,680	0,285	0,1854

Berechnet für $C_4H_{10}N_4$:		Gefunden:	
M	114	I M	87
"	"	II M	99
"	"	III M	113.

Methylhydrazicarbimin giebt keine Condensationsprodukte mit Aldehyhyden und spaltet beim Kochen mit verdünnten

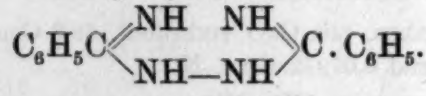
Säuren oder Alkalien kein Hydrazin wieder ab; dagegen entweicht beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge Ammoniak.

Eine wässrige Lösung von Methylhydrazicarbimin färbt sich beim Eindampfen an der Luft violettroth, ohne dass der wieder auskrystallisirende Körper wesentlich verändert wird. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung eines Sublimates und Auftreten von Acetamidgeruch.

Methylhydrazicarbimin giebt, mit conc. Salzsäure auf 100° im Rohr erhitzt, einen weissen Körper vom Schmelzp. 245°. Mit Essigsäureanhydrid ebenso behandelt, entsteht ein Acetylderivat, welches bei 82° schmilzt. Die beiden Körper wurden noch nicht näher untersucht.

Hydrazinhydrat und Benzonitril.

Phenylhydrazicarbimin.



Aequivalente Mengen der beiden Körper werden 5—10 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrt zu einem farblosen Krystallbrei. Beim Oeffnen entweicht Stickstoff und Ammoniak in Strömen. Die weissen Krystalle werden abgepresst und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

1. 0,1000 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2600 Grm. CO_2 und 0,0416 Grm. H_2O, entsprechend 0,070909 Grm. C und 0,004622 Grm. H.

0,1012 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 Ccm. N bei 20° und 765 Mm., entsprechend 0,02396 Grm. N.

2. 0,1300 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3340 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O, entsprechend 0,09109 Grm. C und 0,007111 Grm. H.

0,0940 Grm. gaben mit CuO verbrannt 19,4 Ccm. N, bei 19,5° und 758 Mm., entsprechend 0,022189 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	70,59 C	70,91	70,07 %
H_{14}	14	5,88 H	4,62	5,47 „
N_4	56	23,53 N	23,67	23,60 „
M	238	100,00	99,20	99,14 %.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Raoult durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Eisessiglösung im Beckmann'schen Apparat bestimmt.

Angewandt 29,89 Grm. Eisessig:
E = Erstarrungspunkt des Eisessigs,
E′ = Erstarrungspunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression.
A = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. des Lösungsmittels berechnete Depression.

	E	E′	C	A
I.	4,90	4,84	0,06	0,1666
II.	4,90	4,795	0,105	0,1314
III.	4,90	4,730	0,107	0,1507

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:		Gefunden:	
M	238	I M	234
„	„	II M	296
„	„	III M	258.

Phenylhydrazicarbimin bildet weisse, glänzende Blätter, die bei 250° schmelzen und in Wasser, wie verdünnten Säuren oder Alkalien ganz unlöslich sind. Der Körper löst sich dagegen in heissem absolutem Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in kaltem Alkohol, Aether oder Chloroform schwer.

Phenylhydrazicarbimin spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Hydrazin ab. Durch Erhitzen mit sehr conc. Kalilauge entweicht Ammoniak. Nebenbei tritt ein benzaldehydartiger Geruch auf.

p-Tolunitril und Hydrazinhydrat.

p-Tolunitril $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CN\end{cases}$ wird durch 10stündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150°—180° nicht angegriffen.

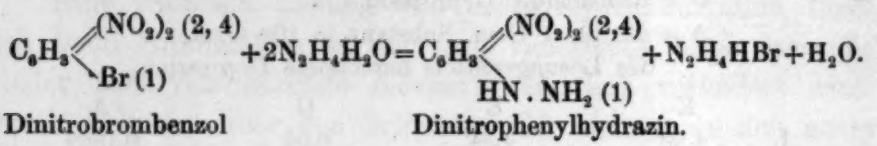
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrohalogenbenzole.

Synthese des (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazins.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\NHNH_2\end{cases}.$$

1,2,4-Chlor- und Bromdinitrobenzol reagiren schon in der Kälte und in alkoholischer Verdünnung energisch mit Hydrazinhydrat. Zu den meisten Versuchen wurde (1,2,4)-Bromdinitrobenzol vom Schmelzp. 72° angewandt, welches aus Brombenzol durch Nitriren in der Kälte dargestellt wurde. Das

gesuchte (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin entsteht bei der Einwirkung eines Moleküls Dinitrobrombenzol auf 2 Mol. Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



Dinitrobrombenzol — Dinitrophenylhydrazin.

Darstellung von (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin.

Zu einer kalt gesättigten Lösung von Dinitrobrombenzol in Alkohol setzt man allmählich 2 Mol. Hydrazinhydrat. Die Flüssigkeit färbt sich sofort roth und bei weiterem Zugeben des Hydrazinhydrates tritt Erwärmung ein. Ist alles Hydrazin eingetragen, so ist die Flüssigkeit intensiv tiefroth gefärbt. Bald scheiden sich ziegelrothe Krystalle aus, deren Menge beim Abkühlen zunimmt. Die Ausscheidung ist eine vollständige. Durch Eindampfen der Lösung erhält man nur noch kleine weitere Mengen Dinitrophenylhydrazin. Daneben krystallisirt bromwasserstoffsaures Hydrazin in feinen, gelben Nadeln neben den rothen Prismen des Dinitrophenylhydrazins aus.

Nach dem Absaugen und Auswaschen der ausgeschiedenen Produkte mit Wasser, worin bromwasserstoffsaures Hydrazin sich leicht löst, werden die rothen Krystalle auf dem Thonteller abgepresst und getrocknet. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Dinitrophenylhydrazin krystallisirt aus Alkohol langsam in schönen flachen Prismen von prachtvoller tiefvioletter Farbe, welche bei 198° unter Gasentwicklung schmelzen.

(1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich; in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer, in H_2O gänzlich unlöslich. Es lässt sich aus Eisessig leicht umkrystallisiren. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch reducirt. Beim Erhitzen für sich auf dem Platinspatel verbrennt es lebhaft unter Ausscheidung von Russ und gelben Dämpfen, im Reagensrohr verpufft es. In Alkalien löst Dinitrophenylhydrazin sich leicht mit tiefrother Farbe, die beim Erhitzen in Braun umschlägt, in Säuren ist es in der Kälte fast unlöslich.

0,1391 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1850 Grm. CO_2, entsprechend 0,050455 Grm. C u. 0,043 Grm. H_2O, entspr. 0,004778 Grm. H.

0,1900 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 46,4 Ccm. N, bei 17,5° und 761 Mm., entsprechend 0,053796 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NH_2\end{cases}$:				Gefunden:
C_6	72	36,36	C	36,29 % C
H_6	6	3,03	H	3,43 „ H
N_4	56	28,29	N	28,32 „ N
O_4	64	32,32	O	31,96 „ O
M	198	100,00		100,00 %.

Verhalten des Dinitrophenylhydrazins beim Kochen mit Säuren.

Dinitrophenylhydrazin ist sehr beständig gegen Säuren. Mit Eisessig gekocht krystallisirt es unverändert wieder aus oder lässt sich mit Wasser ausfällen.

Salzsaures (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NH_2\end{cases}.HCl.$$

Man kann Dinitrophenylhydrazin stundenlang mit conc. Salzsäure kochen, ohne es zu spalten. Hierbei verschwindet indessen die rothe Farbe und die gelbe Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen gelbe glänzende Blättchen aus, welche sich als salzsaures Dinitrophenylhydrazin erwiesen. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn Salzsäure in Gasform in eine heisse, gesättigte alkoholische Lösung von Dinitrophenylhydrazin eingeleitet wird: die rothe Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und beim Erkalten scheidet die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung gelbe Blättchen aus. Nach dem Waschen mit conc. Salzsäure wurden sie über Schwefelsäure und Kali längere Zeit getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,2 Ccm. N bei 15° und 766 Mm., entsprechend 0,0285722 Grm. N.

0,3286 Grm. gaben, mit salpetersäurehaltigem Wasser digerirt, nach dem Fällen des Filtrates mit $AgNO_3$ 0,1975 Grm. AgCl; entsprechend 0,04888 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN.NH_2\end{cases}HCl$:			Gefunden:
N_4	56	23,88	23,80 % N
Cl	35,5	15,10	14,87 „ Cl.

Salzsaures (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin ist im trocknen Zustand beständig, zersetzt sich aber durch Uebergiessen mit kaltem Wasser oder Alkohol sofort in das rothe Dinitrophenylhydrazin und Salzsäure. Auch beim Erhitzen dissociirt das Salz gänzlich. Schon bei 100° verliert es allmählich seine gelbe Farbe, die bei 150° vollständig in Roth übergegangen ist, und zeigt dann wieder den Schmelzpunkt des Dinitrophenylhydrazins bei 198°.

Salpetersaures (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\NH—NH_2\end{cases}, HNO_3.$$

Wird Dinitrophenylhydrazin mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, so geht verhältnissmässig viel in Lösung, und beim Abkühlen des Filtrates scheidet sich ein orangegelber, blättriger Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und über Kali getrocknet wurde.

Salpetersaures (1, 2, 4)-Dinitrophenylhydrazin bildet in trocknem Zustande kleine, orangegelbe, perlmutterglänzende, harte Blättchen, die in Wasser oder Alkohol sofort dissociiren, indem das rothe Hydrazin frei ausfällt. Dagegen dissociirt das Nitrat in der Hitze nicht; es schmilzt bei 158°—160°.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN—NH_2\end{cases}HNO_3$:			Gefunden:
N_5	70	26,82	26,63 %.

Verhalten des (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazins gegen Alkalien. (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazinnatrium,

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\NNa.NH_2?\end{cases}$$

Dinitrophenylhydrazin löst sich selbst in sehr verdünnten Alkalien leicht mit intensiver Rothfärbung auf. Säuert man die alkalische Flüssigkeit vorsichtig an, so wird das Hydrazin nicht wieder abgeschieden. Wird es trocken mit conc. Alkali

übergossen, so tritt eine heftige Reaction unter Erwärmung der Flüssigkeit und Aufschäumen ein. Beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali entweicht Ammoniak, aber kein Hydrazin, im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrophenylhydrazin}}{C_6H_3(NO_2)_2NH.NH_2} + 2H_2O = \underset{\text{Dinitrophenol.}}{C_6H_3(NO_2)_2OH} + N_2H_4, H_2O.$$

Es entsteht (1,2,4)-Dinitrophenol und das andererseits abgespaltene Hydrazinmolekül zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung. Nebenbei bilden sich kleine Mengen (1,2,4)-Dinitroanilin.

Es wurde versucht, ein Natriumsalz des Dinitrophenylhydrazins zu isoliren, indem eine heisse, gesättigte alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Natrium, ebenfalls in Alkohol gelöst, versetzt wurde.

Man braucht leider zum Lösen des Hydrazins sehr viel Alkohol, so dass man zum Ausfällen des Natriumsalzes grosse Mengen trocknen Aether zusetzen muss. Dabei fällt das Salz allerdings aus, aber so fein vertheilt, dass es sich nicht abfiltriren lässt. Verdunstet man den Alkohol und fällt dann mit Aether, so scheidet sich das Natriumsalz als rothgelber, amorpher Niederschlag aus, welcher wieder in wenig absolutem Alkohol gelöst, filtrirt, und wiederum mit Aether gefällt werden kann. Abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet, bildet Dinitrophenylhydrazinnatrium eine amorphe, pulvrige, rothgelbe Masse, welche sehr leicht zersetzlich ist und beim Erhitzen explodirt.

Die Analysen gaben Zahlen, welche nur annähernd auf die Formel $C_6H_3(NO_2)_2N_2H_2Na$ passen.

Dinitrophenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff.

Versetzt man krystallinisches Dinitrophenylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff, so findet weder direct, noch beim längeren Stehen und Erwärmen eine Einwirkung statt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt nichts, während der in demselben ungelöst gebliebene, krystallinische Rückstand genau den Schmelzp. 198° zeigt, also unverändertes (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin ist.

(1,2,4)-Dinitrophenylacetylhydrazin,

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NHCOCH_3\end{cases}'$$

entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin nach der Gleichung:

$$2C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\Big\rangle O = 2C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN{-}NHCOCH_3\end{cases} + H_2O.$$

Dinitrophenylhydrazin — Acetyldinitrophenylhydrazin.

Man kocht das Phenylhydrazin in Eisessig mit der berechneten Menge Anhydrid etwa zwei Stunden und lässt die Flüssigkeit abkühlen. Nach kurzer Zeit krystallisiren hellgelbe, feine, seidenglänzende Nadeln aus, die in Wasser etwas, in Aether, Chloroform, Ligroïn kaum löslich sind. Der Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt, worin er in der Hitze leichter löslich ist. Dinitrophenylacetylhydrazin schmilzt bei 197°—198° und verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie ein Indicator. Spuren von Alkalien erzeugen Rothfärbung, die beim Ansäuern in Hellgelb scharf umschlägt.

1. 0,1312 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1938 Grm, CO_2 und 0,0413 Grm. H_2O; entsprechend 0,052855 Grm. C und 0,004588 Grm. H.

0,1054 Grm. gaben bei 5° und 758 Mm. 20,8 Ccm. N; entsprechend 0,02474 Grm. N.

2. 0,1052 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,154 Grm. CO_2 und 0,0316 Grm. H_2O; entsprechend 0,042 Grm. C und 0,003511 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NHCOCH_3\end{cases}$:				Gefunden:		
				1.	2.	
C_8	96	40,00	C	40,28	39,92	% C
H_8	8	3,33	H	3,49	3,33	„ H
N_4	56	23,33	N	23,47	—	N
O_5	80	33,34	O	32,76	—	O
M	240	100,00		100,00	—	

(1, 2, 4)-Dinitrophenylnitrosohydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ N(NO).NH_2\end{cases}. \quad ?$$

Wird (1, 2, 4)-Dinitrophenylhydrazin, in Essig gelöst, mit soviel Wasser versetzt, dass es gerade noch in Lösung bleibt, und dann Nitriumnitrit zugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit

grüngelb, es scheidet sich aber selbst bei längerem Stehen Nichts aus. Wird dagegen (1, 2, 4)-Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit soviel Wasser verdünnt, dass keine Ausscheidung beginnt, und dann unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben, so trübt sich die Lösung fast momentan durch eine ölige Ausscheidung, welche nach kurzer Zeit zu einer gelben, blätterigen Krystallmasse erstarrt.

Letztere wird alsbald abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen, zwischen Fliespapier abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet. Auf diese Weise frisch dargestelltes Dinitrophenylnitrosohydrazin schmilzt bei 72°, verpufft beim Erhitzen für sich im Reagensrohr, zersetzt sich aber schon beim Liegen im Exsiccator, indem nach kurzer Zeit der Schmelzpunkt schon bei ca. 40° liegt und die explosiven Eigenschaften fast verschwunden sind.

Auch gegen Lösungsmittel ist die Verbindung sehr empfindlich. Wird Dinitrophenylnitrosohydrazin aus Alkohol umkrystallisirt, so enthält das auskrystallisirte Produkt weniger Stickstoff. Aus Aether krystallisirt es in dicken, centimetergrossen Prismen, welche schon beim Liegen im Exsiccator nach einigen Stunden zu einer gelben, pulvrigen Masse zerfallen. Die Analysen des Rohproduktes gaben Zahlen, die nur annähernd auf die Formel $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ N(NO)NH_2\end{cases}$ passen.

(1, 2, 4)-Dinitrodiazobenzolimid.

$$(NO_2)_2C_6H_3N\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases}.$$

(1, 2, 4)-Dinitrodiazobenzolimid ist schon von Noelting[1]) als ein rothbraunes Pulver dargestellt und beschrieben worden. Derselbe erhielt es nicht rein und hat weder Analyse noch Schmelzpunkt davon angegeben. Kocht man Dinitrophenylnitrosohydrazin längere Zeit mit Wasser, so verändert es sein Aussehen und das ölige Produkt erstarrt in der Kälte zu einer rothbraunen Masse, welche dasselbe Aussehen hat, wie die von

[1]) Ber. 25, 3340.

Noelting beschriebene, lässt sich jedoch aufbewahren, ohne von selbst zu schmelzen. Dasselbe entsteht reiner, wenn aus Aether umkrystallisirtes Dinitrophenylnitrosohydrazin sich im Exsiccator von selbst zersetzt, indem es Wasser verliert nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ N.(NO)NH_2\end{cases} = C_6H_3(NO_2)_2N_3 + H_2O.$$

Es stellt dann ein hellgelbes Pulver dar vom Schmelzpunkt 56°.

0,1672 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47,4 Ccm. N bei 14° und 755 Mm., entsprechend 0,05539 Gr. N.

Berechnet für $(NO_2)_2C_6H_3N\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases}$:			Gefunden:
N_5	70	33,49 % N	33,15 % N.

Sowohl Dinitrodiazobenzolimid, wie Dinitrophenylnitrosohydrazin werden durch Kochen mit Kalilauge gespalten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrodiazobenzolimid}}{(NO_2)_2C_6H_3N_3} + H_2O = \underset{\text{Dinitrophenol}}{(NO_2)_2C_6H_3OH} + N_3H$$

in Dinitrophenol und Stickstoffalkali.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat gab die Reactionen des Stickstoffwasserstoffs.

Dinitrophenylhydrazin und Aldehyde.

Dinitrophenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_2NHNH_2$ verbindet sich schon in der Kälte leicht mit Aldehyden und Ketonen.

Diese Condensationsprodukte sind wohl charakterisirte, schön krystallinische, meist intensiv gefärbte Körper, welche alle in Wasser und Alkohol schwer, dagegen leichter in Eisessig löslich sind. Von Säuren werden sie meist schwierig, von Alkalien leicht zerlegt.

Benzal-(1, 2, 4-)Dinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.N:CHC_6H_5\end{cases}.$$

Bringt man zu einer heissen alkoholischen Lösung von Dinitrophenylhydrazin die für ein Molekül berechnete Mengen Benzaldehyd, so schlägt fast momentan die Farbe in Orange

um und das Condensationsprodukt fällt als gelbes Pulver aus. Ein Tropfen Schwefelsäure befördert die Reaction, welche nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ NH\,.\,NH_2\end{cases} + C_6H_5COH = C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN\,.\,N:CHC_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Dinitrophenylhydrazin — Benzaldinitrophenylhydrazin.

Aus Aceton oder Eisessig krystallisirt das Condensationsprodukt in schönen, orangefarbenen Blättchen, die in Aceton oder Eisessig ziemlich leicht, in heissem Alkohol weniger leicht, in kaltem schwer löslich sind. Die Krystalle sind in Wasser gänzlich unlöslich und schmelzen bei 235°.

Gegen Säuren ist der Körper beständig. Durch stundenlanges Kochen mit concentrirter HCl — auch mit alkoholischer — werden nur sehr geringe Mengen zerlegt. Nach dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure fällt die Substanz beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. In Alkalien ist Benzaldinitrophenylhydrazin unter tiefer Rothfärbung löslich. Durch Kochen mit concentrirten Alklien zerfällt es in Benzaldehyd, Ammoniak und Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 114°.

0,1662 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3336 Grm. CO_2 und 0,0510 Grm. H_2O; entsprechend 0,09095 Grm. C und 0,005667 Grm. H.

0,1530 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,0 Ccm. N bei 10° und 758 Mm.; entsprechend 0,02986 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN\,.\,N:CHC_6H_5\end{cases}$:			Gefunden:
C_{13}	156	54,54 C	54,74 % C
H_{10}	10	3,49 H	3,41 „ H
N_4	56	19,58 N	19,52 „ N
O_4	64	22,39 O	22,33 „ O
M	286	100,00	100,00 %.

o-Oxybenzal-(1, 2, 4)-dinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.N:CHC_6H_4(OH)\end{cases}.$$

Dasselbe scheidet sich beim Mischen der berechneten Mengen Dinitrophenylhydrazin und Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung nach Zusetzen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in purpurrothen Flocken aus.

Das Condensationsprodukt krystallisirt aus absolutem Alkohol in prachtvollen, purpurrothen, feinen verfilzten Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich, in Eisessig oder Aceton leicht löslich sind und bei 248° schmelzen.

Von Chloroform wird die Substanz spärlich mit gelber Farbe aufgenommen. o-Oxybenzaldinitrophenylhydrazin ist in Wasser, Ligroin und Aether fast unlöslich. In Alkalien löst es sich mit intensiv rother Farbe, welche beim Säurezusatz scharf in Gelb übergeht.

0,1332 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2510 Grm. CO_2 und 0,0420 Grm. H_2O; entsprechend 0,06845 Grm. C und 0,004666 Grm. H.

0,1128 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,4 Ccm. N bei 753 Mm. und 16°; entsprechend 0,021252 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.N:CHC_6H_4(OH)\end{cases}$			Gefunden:
C_{13}	156	51,65 C	51,39 % C
H_{10}	10	3,31 H	3,57 „ H
N_4	56	18,54 N	18,74 „ N
O_5	80	26,50 O	26,30 „ O
M	302	100,00	100,00 %.

Aceton (1, 2, 4)-Dinitrophenylhydrazin

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ NH.N:C(CH_3)_2\end{cases}.$$

Durch Lösen von Dinitrophenylhydrazin in absolutem Alkohol und Zusetzen der berechneten Menge Aceton verschwindet allmählich die rothe Farbe der Flüssigkeit. Man kocht einige Zeit und lässt abkühlen. Das Condensationsprodukt krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die in Wasser gänzlich unlöslich, in Ligroïn und Alkohol schwer, in Eisessig und Chloroform leicht löslich sind und bei 128° schmelzen.

Acetondinitrophenylhydrazin wird im Gegensatz zu den Aldehydcondensationsprodukten leicht von Säuren in seine Componenten zerlegt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit Salzsäure bleibt salzsaures Dinitrophenylhydrazin zurück, während Aceton mit den Wasserdämpfen entweicht. Es löst sich leicht in Alkalien mit rother Farbe auf. Die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen.

0,1433 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2370 Grm. CO_2 und 0,0556 Grm. H_2O; entsprechend 0,064634 Grm. C und 0,006172 Grm. H.

0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,4 Ccm. N, bei 748 Mm. und 16°; entsprechend 0,02799 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN.N=C(CH_3)_2\end{cases}$:			Gefunden:
C_9	108	45,37 C	45,10 % C
H_{10}	10	4,20 H	4,31 „ H
N_4	56	23,53 N	23,76 „ N
O_4	64	26,90 O	26,83 „ O
M	238	100,00	100,00 %.

Acetessigester-(1, 2, 4)-dinitrophenylhydrazin.

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$$

Das Condensationsprodukt mit Acetessigester entsteht schwieriger, wie dasjenige mit Aceton. Fügt man zu der heissen, tiefrothen Lösung des Hydrazins in absolutem Alkohol etwas mehr als die berechnete Menge Acetessigester, so schlägt bald die rothe Farbe in eine gelbe um. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und abgekühlt. Die Flüssigkeit bleibt klar; setzt man aber kleine Mengen Wasser zu, so trübt sie sich durch eine ölige Ausscheidung, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Schöner und reiner erhält man das Produkt durch Einengen der alkoholischen Flüssigkeit. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen war letztere von seidenglänzenden, gelben Nadeln erfüllt, welche aus verdünntem Alkohol in tieforangegelben Prismen krystallisirten und bei 96° schmolzen.

Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN.NH_2\end{cases} = \begin{array}{l} CH_3.CCH_2COOC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.NH.C_6H_3(NO_2)_2 \end{array} + H_2O.$$

0,1213 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2074 Grm. CO_2 und 0,0513 Grm. H_2O; entsprechend 0,05656 Grm. C und 0,005700 Grm. H.

0,1325 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 768 Mm. und 13,5°, 20,2 Ccm. N; entsprechend 0,02402 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN.N:C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5\end{cases}$:			Gefunden:
C_{12}	144	46,45 C	46,62 % C
H_{14}	14	4,51 H	4,69 „ H
N_4	56	18,06 N	18,17 „ N
O_6	96	30,98 O	30,52 „ O
M	310	100,00	100,00 %.

Acetessigesterdinitrophenylhydrazin ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn spielend leicht löslich. In verdünnten Säuren ist es unlöslich, von Alkalien wird es dagegen unter Rothfärbung aufgelöst und zerlegt.

Synthese von (1,2,4)-Dinitrophenylhydrazin aus Dinitroanilin.

Beim Wiederholen des Versuches von Nölting[1]), (1,2,4)-Dinitroanilin zu diazotiren, fanden auch wir die unangegriffene Menge Dinitroanilin ziemlich gross; ausserdem gewinnt man eine stark verdünnte saure Lösung des Dinitrodiazobenzols, welche sich zur Reduction zu dem gesuchten Hydrazin nicht geeignet erwies. Wir haben daher zunächst reines (1,2,4)-Diazobenzolnitrat dargestellt.

(1,2,4)-Dinitrodiazobenzolnitrat.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ N:NNO_3\end{cases}.$$

Fein gepulvertes, ganz reines (1,2,4)-Dinitroanilin wurde in Portionen zu 5 Grm. mit wenig verdünnter Salpetersäure übergossen und aus Arsenik und Salpetersäure rothe Gase, anfangs unter nicht zu starker Kühlung, eingeleitet. Nach und nach geht alles Dinitroanilin in Lösung und schon während des Einleitens krystallisiren schimmernde Blättchen von Dinitrodiazobenzolnitrat aus, welche sehr leicht von dem gelben feinen Pulver des noch unangegriffenen Dinitroanilins sich unterscheiden lassen. Ist alles Dinitroanilin in Lösung gegangen, so lässt man einige Zeit in Kältemischung stehen. Ist die Operation richtig geleitet, so erstarrt Alles zu einem gelblich weissen Krystallbrei, welcher abgesaugt, zwischen Fliespapier abgepresst und an der Luft getrocknet wird. Versucht man, das Diazonitrat durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether umzukrystallisiren, so tritt sofort unter stürmischer Gasentwicklung Zersetzung ein.

Dinitrodiazobenzolnitrat bildet, frisch dargestellt, glänzende, gelbweisse Blättchen, die sich schnell beim Liegen an der Luft oberflächlich braun färben, im trocknen Zustande sich aber

[1]) Ber. 25, 3339.

längere Zeit aufbewahren lassen. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel verpuffen die Krystalle lebhaft unter intensiver Lichterscheinung; im Reagensrohr erhitzt oder durch Stoss explodiren sie mit furchtbarer Detonation. Die alkoholische Lösung zersetzt sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. In Eiswasser oder kalten conc. Säuren ist Dinitrodiazobenzolnitrat ohne Zersetzung leicht löslich.

(1,2,4)-Dinitrobenzolazoresorcin.

$C_6H_3(NO_2)_2N:N.C_6H_3(OH)_2$.

Die Diazoverbindung wurde in Eiswasser gelöst und die filtrirte Lösung in eine sehr verdünnte alkalische Lösung von Resorcin langsam eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich tief rothbraun, und bei weiterem Zusatz von Diazosalz wird ein brauner Niederschlag mit grünem Oberflächenglanz hervorgerufen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen, in viel kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Schwefelsäure ausgefällt, welcher dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Thonteller abgepresst wurde. Das rothbraune, trockne Pulver wurde aus Aceton umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. (1,2,4)-Dinitrobenzolazoresorcin bildet ein mikrokrystallines, dunkelrothbraunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz, welches sich in Alkalien mit tief purpurrother Farbe auflöst. Es färbt Wolle und Seide direct goldigbraun.

Dinitrophenylhydrazin aus Dinitrodiazobenzolnitrat.

Dinitrodiazobenzolnitrat lässt sich nach dem Verfahren von E. Fischer zur Darstellung der Hydrazine nur schwierig in reines Dinitrophenylhydrazin überführen.

Am besten eignet sich das folgende Verfahren durch Zinnchlorür zur Reduction. Das rein dargestellte Diazonitrat wird in eiskalter, concentrirter Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung genau mit der berechneten Menge Zinnchlorür, ebenfalls in conc. Salzsäure gelöst, versetzt und kurze Zeit bei 0° stehen gelassen. Die Reduction ist beendet, wenn eine Probe, mit Benzaldehyd geschüttelt, einen dicken Niederschlag von Benzal-

dinitrophenylhydrazin giebt. Ist letzteres der Fall, so wird ohne Rücksicht auf eine Trübung oder Ausscheidung in der Flüssigkeit durch schon entstandenes salzsaures Dinitrophenylhydrazin die Lösung mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt und zeigt dann den bei dem mit Hydrazinhydrat dargestellten Körper beschriebenen Schmelzpunkt von 235°.

0,1326 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 758 Mm. 21,6 Ccm. N; entsprechend 0,025799 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ HN.NCHC_6H_5\end{cases}$: Gefunden:

N_4	56	19,58 % N		19,46 % N.

Mit Salicylaldehyd ausgeschüttelt, giebt die reducirte Lösung das ebenfalls vorhin beschriebene purpurrothe o-Oxybenzaldinitrophenylhydrazin: $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\ NH.N:CHC_6H_4(OH)\end{cases}$ vom Schmelzp. 248°.

Da die also gewonnenen beiden Aldehydcondensationsprodukte sich schwer spalten lassen, wurde, um das (1, 2, 4-) Dinitrophenylhydrazin selbst zu erhalten, zunächst das Acetondinitrophenylhydrazin dargestellt.

Die, wie oben angegeben, frisch reducirte, concentrirte Lösung des Dinitrodiazobenzolnitrates wird mit überschüssigem Aceton versetzt und in kaltes Wasser eingetragen. Man schüttelt die Flüssigkeit kurze Zeit kräftig um und filtrirt die ausgeschiedenen gelben Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol wird das, wie schon beschrieben, bei 128° schmelzende Produkt mit concentirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, worauf salzsaures Dinitrophenylhydrazin selbst zurückbleibt. Letzteres wird mit Wasser zerlegt, und das abfiltrirte rothe Pulver mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 198° liegt.

Das so erhaltene Dinitrophenylhydrazin ist, wie auch schon aus obigen Derivaten hervorgeht, also vollständig mit dem mittelst Hydrazinhydrat dargestellten Körper identisch. In Bezug auf Schmelzpunkt, Farbe, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sind beide Körper dieselben.

0,1444 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 771 Mm. 33,8 Ccm. N; entsprechend 0,040713 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\HN.NH_2\end{cases}$:			Gefunden:
N_4	56	28,29 % N	28,19 % N.

(1, 2, 4, 6)-Trinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_3\\HN.NH_2\end{cases}.$$

Hydrazinhydrat und (1, 2, 4, 6)-Trinitrochlorbenzol setzen sich im Sinne der Gleichung:

$$(1,2,4,6)\text{-}C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\Cl\end{cases} + 2N_2H_4, H_2O = C_6H_2\begin{cases}NO_2\ (1)\\NO_2\ (2)\\NO_2\ (4)\\NH.NH_2\ (6)\end{cases} + N_2H_5Cl + 2H_2O$$

Trinitrochlorbenzol — Trinitrophenylhydrazin

leicht in (1, 2, 4, 6)-Trinitrophenylhydrazin und Diammoniumchlorid um.

Pikrylchlorid und Hydrazinhydrat reagiren unmittelbar zusammengebracht unter explosionsähnlichem Zischen. Man lässt daher den Process am besten in alkoholischer Lösung vor sich gehen. 12,3 Grm. Pikrylchlorid wurden in möglichst wenig eiskaltem absolutem Alkohol gelöst und 5 Grm. Hydrazinhydrat, ebenfalls mit absolutem Alkohol verdünnt, tropfenweise unter Umschütteln und Eiskühlung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv rothblau und bald scheiden sich kleine, blaue, metallglänzende Blätter aus, die abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen werden, um Diammoniumchlorid zu entfernen. Man krystallisirt mehrere Male aus Alkohol um, wobei die stahlblaue Farbe der Krystalle mehr und mehr in rothbraun mit schwach bläulichem Oberflächenglanz übergeht und der Schmelzpunkt von 175° auf 186° gesteigert wird. Das ganz reine Produkt bildet kleine, harte Prismen von tief rothbrauner Farbe. Es verpufft, auf dem Spatel erhitzt, unter Ausstossen von gelben Dämpfen. Im Rohr erhitzt, explodirt es mit schwacher Detonation.

Der Körper konnte in einem 10 Cm. langen Porcellanschiffchen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

1. 0,2549 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2839 Grm. CO_2 und 0,0543 Grm. H_2O; entsprechend 0,07743 Grm. C und 0,006033 Grm. H.

0,1504 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 765,5 Mm. und 16°, 36,6 Ccm. N, entsprechend 0,042986 Grm. N.

2. 0,0900 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 755,5 Mm. und 20°, 22,9 Ccm. N, entsprechend 0,02604 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NO_2\\NH.NH_2\end{cases}$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_6	72	29,63 C	30,37 %	— C
H_5	5	2,06 H	2,36 „	— H
N_5	70	28,80 N	28,63	28,93 % N
O_6	96	39,51 O	38,64 „	— O
M	243	100,00	100,00 %.	

Bei der Analyse dieses Nitrokörpers haben wir stets etwas zu viel Kohlenstoff gefunden.

(1, 2, 4, 6)-Trinitrophenylhydrazin ist in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol fast gar nicht, in heissem Alkohol leichter löslich. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich; von Eisessig wird es leicht aufgenommen.

Das Verhalten des Trinitrophenylhydrazins ist demjenigen des Dinitrophenylhydrazins durchaus ähnlich. Die drei Nitrogruppen geben ihm einen noch mehr sauren Charakter, indem es nicht mehr mit Säuren Salze zu bilden vermag, und noch leichter von Alkalien angegriffen wird. In Alkalien löst er sich mit prächtig tiefblauer Farbe, welche durch Säuren in gelb umschlägt. Aus der alkalischen Lösung wird aber das Hydrazin durch Säuren nicht wieder als solches ausgeschieden. In der Kälte wirkt Trinitrophenylhydrazin schwer, in der Wärme dagegen sofort reducirend auf ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung ein.

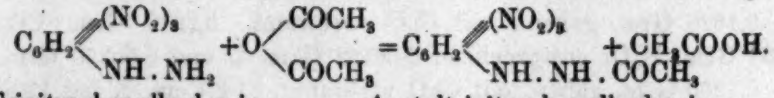
Acetyl-(1, 2, 4, 6)-trinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\NH.NHCOCH_3\end{cases}.$$

Trinitrophenylhydrazin wird schwer von Essigsäureanhydrid angegriffen. Man kocht etwa einen Tag die Componenten in essigsaurer Lösung und lässt die Flüssigkeit einige Tage kühl stehen. Das Acetylderivat krystallisirt dann in bräunlichen, feinen Nadeln aus, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als seidenglänzende, grüngelbe Prismen vom Schmelzpunkt 223° erscheinen. Dieselben lösen sich in

Aceton, Eisessig und Alkohol leicht, schwer in Wasser, Chloroform oder Ligroin.

Die Reaction vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Trinitrophenylhydrazin — Acetyltrinitrophenylhydrazin.

0,1163 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1440 Grm. CO_2 und 0,0276 Grm. H_2O; entsprechend 0,03927 Grm. C und 0,03006 Grm. H.

0,1645 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 34,2 Ccm. N bei 753,5 Mm. und 14°, entsprechend 0,02822 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_2\langle^{(NO_2)_3}_{HN.NHCOCH_3}$:			Gefunden:
C_8	96	33,68 C	33,77 % C
H_7	7	2,46 H	2,63 „ H
N_5	70	24,57 N	24,25 „ N
O_7	112	39,29 O	39,35 „ O
M	285	100,00	100,00 %.

Verbindungen des Trinitrophenylhydrazins mit Aldehyden oder Ketonen.

(1, 2, 4, 6)-Trinitrophenylhydrazin condensirt sich leicht mit Aldehyden und Ketonen, am besten in heisser alkoholischer Lösung.

Die Produkte sind alle wohl charakterisirte, meist stark gefärbte, gut krystallisirte Körper, welche in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich sind und von Alkalien mit lebhafter Farbe gelöst, aber zersetzt werden.

Mit Acetessigester bildet Trinitrophenylhydrazin kein Produkt, welches isolirt werden konnte.

Benzal-(1, 2, 4, 6)-trinitrophenylhydrazin,

$$C_6H_2\langle^{(NO_2)_3}_{HN.N:CHC_6H_5},$$

fällt als röthlich gelbes Pulver aus, wenn eine heisse alkoholische Lösung von Trinitrophenylhydrazin mit der berechneten Menge Benzaldehyd und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wird.

Aus Aceton oder Eisessig krystallisirt es in orangefarbigen, verfilzten Nadeln, die in Chloroform, heissem Eisessig und

Aceton leicht löslich sind, und bei 267° schmelzen. In Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung unlöslich. Sie wird von verdünnten Alkalien zerlegt.

0,1320 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2270 Grm. CO_2 und 0,0333 Grm. H_2O; entsprechend 0,06192 Grm. C und 0,00370 Grm. H.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,6 Ccm. N bei 17,5° und 766,5 Mm.; entsprechend 0,02517 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_2\langle^{(NO_2)_3}_{HN.NCHC_6H_5}$:			Gefunden:
C_{13}	156	47,13 C	46,90 % C
H_9	9	2,71 H	2,83 „ H
N_5	70	21,15 N	20,98 „ N
O_6	96	29,01 O	29,29 „ O
M	331	100,00	100,00 %.

Aceton-(1, 2, 4, 6)-trinitrophenylhydrazin.

$$C_6H_2\langle^{(NO_2)_3}_{NH.N:C(CH_3)_2}$$

Man kocht einige Zeit Trinitrophenylhydrazin mit der berechneten Menge Aceton in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Beim Abkühlen scheiden sich feine braune Nadeln aus, welche aus Alkohol, worin sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. In Chloroform, Aceton, Aether und Ligroïn löst sich die Verbindung leicht auf; in Wasser und verdünnten Säuren ist sie fast unlöslich. Durch Säuren wird Acetontrinitrophenylhydrazin schwer, von Alkalien leicht zerlegt. — Acetontrinitrophenylhydrazin schmilzt unter Zersetzung bei 125°.

0,1702 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,2 Ccm. N bei 10° und 760 Mm.; entsprechend 0,04215 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_2\langle^{(NO_2)_3}_{NH.NC(CH_3)_2}$:		Gefunden:
N_5	24,78 % N	24,76 % N.

Kiel, im Februar[1]) 1894.

[1]) Bei der Redaction des Journals eingegangen am 25. Juli 1894.

20. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

I. Abhandlung.

Seit mehr als vier Jahren habe ich mit einer Reihe meiner Schüler Hydrazide und Azide organischer Säuren dargestellt und ausführlich untersucht. Der Name „Säurehydrazid" ist für Körper von der Formel $R.CONHNH_2$ im Anschluss an das sehr eingebürgerte Wort „Säureamid" gewählt worden. Die „Säureazide", anfangs Azoimide benannt, von der Formel $R.CO.N_3$, entsprechen den „Säurehalogeniden". Ausser solchen fast selbstverständlichen Vereinfachungen ist die Nomenclatur für die Derivate des Diamids zu Grunde gelegt worden, welche ich seiner Zeit in diesem Journal [2] 44, 96 angegeben habe.

Die vorliegende erste Abhandlung fasst in kurzen Zügen die wichtigsten Resultate der nachfolgenden zehn experimentellen Arbeiten zusammen.[1]) Auch bei den letzteren, deren acht Doctordissertationen meiner Schüler zu Grunde liegen, wird man auf knappen Raum zusammengedrängt alles Zweifelhafte möglichst beseitigt finden. In vier Jahren haben sich bei fortgesetzten experimentellen Studien nach den verschiedensten Richtungen die Anschauungen über die Natur des Diamids langsam ausreifen können. Daher hat vieles, was in jenen ersten Arbeiten, resp. Dissertationen sich findet, eine veränderte Deutung erfahren müssen und wird auf Grund des augenblicklichen Standpunktes meiner Erfahrungen hier behandelt werden. Wenn trotzdem noch manches undeutlich, vieles zu wenig ausgearbeitet geblieben ist, so darf ich doch nicht länger mit der Veröffentlichung zögern; denn das Diamid ist längst begehrenswerthes Gemeingut der Chemiker geworden.

Die römischen Zahlen in vorliegender Abhandlung entsprechen ebensolchen in den folgenden zehn experimentellen Arbeiten.

---

[1]) Diese Abhandlungen sind grösstentheils schon jetzt bei der Redaction eingegangen, können aber erst allmählich zum Druck gelangen. E. v. M.

Hydrazinhydrat wirkt auf Säureester ganz allgemein in der Weise ein, dass die Oxalkylgruppe durch den Hydrazinrest $NHNH_2$ ersetzt wird. Es entstehen die primären Säurehydrazide $R.CONHNH_2$.

Diese Regel ist für die einbasischen, wie für die zweibasischen Säuren der fetten und der aromatischen Reihe in gleicher Weise gültig.

In zweibasischen Säureestern werden durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat stets zwei Hydrazinreste (I) an Stelle der Oxäthylgruppen eingeführt.

Die Anhydride, oder Imide zweibasischer Säuren verhalten sich dagegen Hydrazinhydrat gegenüber anders. Es wirken gleiche Moleküle der Substanzen aufeinander ein. So entsteht z. B. aus Phtalsäureanhydrid das stark saure Phtalhydrazid $C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\CONH\end{matrix}$ im Sinne der Gleichung (Ia):

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\\\CO\end{matrix}\!\!>\!O + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\|\\CO.NH\end{cases} + 2H_2O.$$

Phtalanhydrid — Phtalhydrazid.

Aus Phtalimid und Hydrazinhydrat dagegen ein mit Phtalhydrazid isomeres Phtalylhydrazin $C_6H_4\begin{cases}C:N.NH_2\ ^{1})\\\\CO\end{cases}\!\!>\!O$ oder n-Amidophtalimid nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}C(NH)\\\\CO\end{cases}\!\!>\!O + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_4\begin{cases}C:N.NH_2\\\\CO\end{cases}\!\!>\!O + 2H_2O.$$

Phtalimid — Phtalylhydrazin.

Statt der Säureester kann man auch Säureamide (II), Säurechloride und Säureazide, bei mehrbasischen Säuren auch Säureanhydride mit Hydrazinhydrat in Reaction setzen. In allen Fällen vollzieht sich die Einwirkung unter Bildung derselben Acidylhydrazide. Einige Gleichungen mögen diese Regeln erläutern:

$$HCO_2C_2H_5 + N_2H_4,\ H_2O = HCONHNH_2 + C_2H_5OH + H_2O.$$

Ameisenester — Formylhydrazid.

---

[1]) Ber. 27, 691.

$$\begin{matrix} CH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2N_2H_4,\ H_2O = \begin{matrix} CH_2CONHNH_2 \\ | \\ CH_2CONHNH_2 \end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2H_2O.$$

Bernsteinsäureester — Succinylhydrazid.

$$C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2 + NH_3 + H_2O.$$

Hippuramid — Hippurylhydrazid.

$$CH_3COCl + 2N_2H_4,\ H_2O = CH_3CONHNH_2 + N_2H_5Cl + H_2O.$$

Acetylchlorid — Acetylhydrazid.

$$C_6H_5CON_3 + 2N_2H_4,\ H_2O = C_6H_5CONHNH_2 + N_2H_5 . N_3 + H_2O.$$

Benzoylazid — Benzoylhydrazid — Diammoniummonazid.

Dieselben Regeln gelten im Allgemeinen auch für die Bildung der Sulfohydrazide $R.SO_2NHNH_2$ und $R.SONHNH_2$.

So entsteht z. B. aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Cl + 2N_2H_4 . H_2O = C_6H_5SO_2 . NHNH_2 + N_2H_5Cl + H_2O$$

Benzolsulfonchlorid — Benzolsulfonhydrazid

unter richtig geleiteten Bedingungen glatt Benzolsulfohydrazid, $C_6H_5SO_2NHNH_2$, (IIa) ein Körper, der sich dem Benzhydrazid, $C_6H_5CONHNH_2$, sehr ähnlich verhält.

Die angegebenen Reactionen vollziehen sich sämmtlich sehr glatt, zum Theil mit explosionsartiger Heftigkeit, oder wenigstens schon in der Kälte. Letzteres ist z. B. bei der Bildung des Formhydrazids aus Ameisenester der Fall. (III.) Vollständiger Umsatz eines Säureesters, resp. Amids in das betreffende Hydrazid wird allerdings erst in den weitaus meisten Fällen durch anhaltendes Erwärmen bei 100° erzielt. Es wird, wie man sieht, sowohl der Alkoholrest der Säureester, wie der Ammoniakrest der Säureamide — und dasselbe gilt für das Chloratom, resp. den dreifachen Stickstoffring der Säurechloride, resp. Azide — ausserordentlich leicht durch den Hydrazinrest verdrängt.

Im weiteren wird nur die Bildung der Hydrazide aus den Estern der Säuren besprochen werden, da letztere selbstverständlich in den meisten Fällen den bequemsten Ausgangspunkt darbieten.

Die Bildung aus den Säurechloriden und Aziden kommt in der Regel um so weniger praktisch in Betracht, als, wie man aus obenstehenden Gleichungen ersieht, stets zwei Mole-

küle Diamid in Reaction treten müssen, da ein Molekül Diammoniumchlorid, resp. -azid gleichzeitig entstehen muss. Für die Ausführung der Versuche ist es stets angezeigt, den Säureester in das Hydrat allmählich einzutragen, letzteres auch in kleinem Ueberschusse anzuwenden, denn, wenn Säureester im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht aus dem zunächst gebildeten prim. Acidylhydrazid, indem dasselbe seinerseits wieder auf den Säureester unter Alkoholabspaltung einwirkt, ein sec. sym. Bisacidylhydrazin, R.CO.NH.NH.CO.R, wie aus nachstehenden Gleichungen ersichtlich ist. Z. B.:

$$\underset{\text{Benzoëester}}{C_6H_5CO_2C_2H_5} + N_2H_4, H_2O = \underset{\text{Benzhydrazid.}}{C_6H_5CONHNH_2} + C_2H_5OH + H_2O.$$

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + C_6H_5CO_2C_2H_5 = \underset{\text{symm. Dibenzoylhydrazin.}}{C_6H_5CONHNHCOC_6H_5} + C_2H_5OH.$$

Diese letztere Reaction repräsentirt die allgemein gültige Bildungsweise für die sym. sec. Bisacidylhydrazine der organischen Carbon- und Sulfosäuren. (IIIa.)

Die Entstehung der prim. Hydrazide anorganischer Säuren ist noch sehr wenig untersucht. Derselben wird in einer späteren Abhandlung ausführlich gedacht werden.

Was zunächst die prim. Säurehydrazide anbelangt, so sind dieselben gut krystallisirende, farblose Substanzen, welche in Wasser und in Alkohol zum Theil schon in der Kälte, alle in der Wärme löslich sind. Von Aether, Benzol, Chloroform werden die meisten so gut wie gar nicht aufgenommen. Die prim. Säurehydrazide haben stark reducirende Eigenschaften. Fehling'sche Lösung, namentlich aber ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte leicht reducirt. Die prim. Säurehydrazide lösen sich in Mineralsäuren und in Essigsäure, auch in verdünnten Säuren, sehr leicht auf. Was die Eigenschaft anbelangt, durch diese Säuren wieder unter Wasseraufnahme in die Componenten zu zerfallen, so ergab sich folgendes:

Sie lösen sich in Eisessig, ohne Zersetzung zu erleiden. Von conc. Salzsäure werden nur wenige, namentlich fette prim. Säurehydrazide (IV) in der Kälte leicht gespalten. Viele kann

man aus verdünnter, heisser Schwefelsäure 1 : 10 unzersetzt umkrystallisiren. (V.)

Durch Einwirkung von Alkalien werden die prim. Hydrazide, namentlich diejenigen der Fettsäuren, in der Wärme ziemlich leicht angegriffen. Im Allgemeinen sind sie aber gegen alkalische Zersetzungsmittel fast noch beständiger, als gegen saure. Solche Spaltungen vollziehen sich ganz allgemein im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$CH_3CONHNH_2 + 2H_2O = CH_3COOH + N_2H_4H_2O.$$

Die Abspaltung der geringsten Menge von Hydrazin wird nachgewiesen, wenn man die auf ihre Zersetzlichkeit zu prüfende, saure oder alkalische Lösung der Säurehydrazide mit Benzaldehyd schüttelt, und die Bildung von gelbem Benzalazin beobachtet; denn die Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden sind ungefärbt. Man krystallisirt das abgesaugte Condensationsprodukt einmal aus verdünntem Alkohol um und beobachtet den Schmelzpunkt. (93°).

Die Säurehydrazide sind deutlich ausgesprochene Basen. Durch den Eintritt des Säureradicals wird die basische Natur des Diamids weniger abgeschwächt, als diejenige des Ammoniaks. Sie verbinden sich daher mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden, meist ganz beständigen Salzen. Gewöhnlich wird nur ein Molekül einbasischer Säure, oft aber werden auch zwei Moleküle zur Salzbildung (VI) verbraucht.

Man stellt die salzsauren Salze allgemein dar, indem man das betreffende Hydrazid, fein vertheilt durch Anreiben, mit conc. Salzsäure in Lösung bringt. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald von selbst, oder durch Stehenlassen im Exsiccator über Kali, zu einem Brei des gewünschten salzsauren Salzes.

Sie vereinigen sich ferner mit Halogenverbindungen der Edelmetalle zu Doppelsalzen; jedoch tritt stets infolge der reducirenden Kraft des Hydrazins eine niedere Oxydationsstufe des Metalls in die Verbindung ein. (VII.)

Beispiele:

$C_6H_5CONHNH_2$, HCl	$CH_2(OH)CONHNH_2$, 2HCl
Salzsaures Benzhydrazid	Glycolhydrazid-Dichlorhydrat

$(C_6H_5CONHNH_2HCl)_2 . PtCl_2$.
Benzoyldiammoniumplatinchlorür.

Ein Wasserstoffatom kann in dem Hydrazinrest der prim. Säurehydrazide durch Alkalimetalle (VIII) oder Silber, wahrscheinlich auch durch andere Schwermetalle vertreten werden. Vermuthlich ist es der Wasserstoff der Imidogruppe, welcher diese Fähigkeit besitzt.

Man gewinnt die Natriumsalze z. B. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die in heissem Xylol gelösten Hydrazide, oder von Natriumalkoholat auf ihre alkoholische Lösung. Inwiefern das Metallatom in diesen Salzen durch andere Radicale ausgetauscht werden kann, müssen noch neuere Untersuchungen lehren. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse von Tautomerie vor, wie solche für die Metallsalze der Säureamide nachgewiesen sind.

Die Alkalimetallsalze der Säurehydrazide sind mehr oder weniger hygroskopische, krystallinische, farblose oder gelblich gefärbte Substanzen.

In den prim. Säurehydraziden wird durch Einwirkung von Acetylchlorid, oder Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom der prim. Hydrazingruppe durch Acetyl leicht substituirt. (VIIIa.) Welches der drei Wasserstoffatome hier ersetzt wird, bleibt ebenfalls noch weiteren Untersuchungen zur Entscheidung vorbehalten. Da durch die Einwirkung von Säureestern, wie vorhin beschrieben wurde, ein Wasserstoffatom der Amidgruppe der prim. Säurehydrazide eliminirt wird, so entstehen vielleicht durch den Eintritt von Acetyl in die letzteren ebenfalls sec. symm. Säurehydrazine.

Die prim. Säurehydrazide entstehen auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf durch Säureradicale substituirte Glycolsäureester. Bei dieser Reaction ist bekanntlich das erste Säurehydrazid, das Benzhydrazid entdeckt worden.

Der substituirte Glycolsäureester zerfällt unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylglycolsäureester}}{C_6H_5CO.OCH_2CO_2C_2H_5} + 2N_2H_4H_2O = \underset{\text{Glycolylhydrazid}}{CH_2(OH)CONHNH_2} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + C_2H_5OH + 3H_2O,$$

in Glycolylhydrazid und das Hydrazid des betreffenden Säureradicals.

Ich hatte früher hierbei angenommen, dass Hydrazinessigsäure NH_2NHCH_2COOH, nicht Glycolylhydrazid sich bilde. Diese Annahme ist durch neuere Untersuchungen (IX) wiederlegt worden.

Aus Glycolylhydrazid entsteht beim Erhitzen unter Wasser- und Ammoniakentwicklung das interessante Hydraziglycolid

$$\begin{matrix} CH_2 . NH . NHCO \\ | \quad\quad / \\ CONHNHCH_2 \end{matrix} \quad . \quad \text{(IXa.)}$$

Alkylsubstituirte Glycolsäureester verhalten sich gegen Hydrazinhydrat wie gewöhnliche Säureester. Es tritt keine Spaltung ein. So entsteht aus Benzylglycolsäureester

$$C_6H_5CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$$

unter Alkoholabspaltung Benzoylglycolylhydrazid

$$C_6H_5CH_2OCH_2CONHNH_2. \quad \text{(X.)}$$

Die symm. sec. Hydrazide können ausser durch die beschriebene Synthese aus Säureestern und prim. Säurehydraziden aus den letzteren noch durch verschiedene andere Reactionen gewonnen werden. So bei der Einwirkung von Jod auf prim. Säurehydrazide im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$2HCONHNH_2 + 2J_2 = HCONHNHCOH + 4HJ + N_2.$$
Formhydrazid Diformylhydrazin. (XI.)

Es ist dies das beste Verfahren zur Darstellung der symm. sec. Hydrazine. (XIa.)

Man versetzt die alkoholische Lösung der prim. Hydrazide solange mit Jodtinctur, bis die Stickstoffentwicklung aufhört und die Färbung bestehen bleibt.

Eine dritte Bildungsweise besteht darin, dass die prim. Säurehydrazide, von denen nur einige durch schnelles Sieden partiell unzersetzt destillirt werden können, durch anhaltendes Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Hydrazinabspaltung im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$2C_6H_5CONHNH_2 = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + N_2H_4$$
Benzhydrazid Dibenzhydrazid (XIb)

in sec. unsymm. Hydrazine übergehen.

Der Mechanismus dieser letzteren Reaction bleibt verschleiert. Das Diamidmolekül wird leider nicht als solches abgespalten — obwohl man bei Gegenwart von Wasser stets etwas Hydrazinhydrat in der Vorlage nachweisen kann — sondern zerfällt grösstentheils in Stickstoff und Ammoniak.

Ob hierbei auch Wasserstoff als solcher auftritt, oder ob Wasserstoff aut einen Theil der Verbindung reducirend einwirkt, ist noch nicht genauer untersucht worden. Die Ausbeute an sec. Hydrazin ist eine befriedigende.

Auch die prim. Hydrazide zweibasischer Säuren erleiden unter Hydrazinabspaltung bei verschiedenen Reactionen Umwandlung in sec. Verbindungen. Hierbei sind aber zwei Fälle denkbar, indem diese Hydrazinabspaltung innerhalb eines Moleküls oder zwischen zwei Molekülen vor sich gehen kann. Beim Oxalhydrazid z. B. könnten die beiden folgenden Reactionen eintreten:

$$\begin{matrix}\mathrm{CONHNH_2}\\ |\\ \mathrm{CONHNH_2}\\ \text{Oxalhydrazid}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{CO.NH}\\ |\quad|\\ \mathrm{CO.NH}\\ \text{Hydrazioxalyl}\end{matrix} + \mathrm{N_2H_4} \qquad \text{oder:}$$

$$2\begin{matrix}\mathrm{CONHNH_2}\\ |\\ \mathrm{CONHNH_2}\\ \text{Oxalhydrazid}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{CONH.NHCO}\\ |\qquad|\\ \mathrm{CONH.NHCO}\\ \text{Dioxalhydrazin.}\end{matrix} + 2\mathrm{N_2H_4}.$$

Wahrscheinlich besitzen die entstehenden Körper das doppelte Molekül; es lässt sich dies nur schwierig mit Sicherheit feststellen, da die Substanzen ausserordentlich schwer löslich sind und nicht unzersetzt destillirt werden können.

Eine Abspaltung von Ammoniak bei einem zweibasischen prim. Säurehydrazid im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{CH_2CONHNH_2}\\ |\\ \mathrm{CH_2CONHNH_2}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{CH_2CONH}\\ |\\ \mathrm{CH_2CONH}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{NH} + \mathrm{NH_3}$$

ist bisher niemals beobachtet worden. (XIc.)

Von den Hydraziden zweibasischer Säuren sind jüngst die der Kohlensäure (XII) am genauesten studirt worden. Diese haben eine Fülle interessanter Thatsachen geliefert.

Die zweibasischen prim. Säurehydrazide zeichnen sich vor den einbasischen dadurch aus, dass auch durch Einwirkung von salpetriger Säure aus ihnen, wahrscheinlich durch Oxydation sec. unsymm. Hydrazine hervorgehen. Vielleicht sind aber die hierbei entstehenden Körper Umlagerungsprodukte der sich zunächst in normaler Weise bildenden Azide (siehe weiter unten).

Nur Fumarhydrazid (XIII), $\mathrm{C_2H_2}\begin{cases}\mathrm{CONHNH_2}\\ \mathrm{CONHNH_2}\end{cases}$ und Carbo-

hydrazid (XIV), $CO(NHNH_2)_2$ machen in dieser Beziehung Ausnahmen und verhalten sich wie die einbasischen Säurehydrazide, wie dies weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Die sec. symm. Hydrazine sind farblose, unansehnlich krystallisirende, sehr hoch schmelzende Körper von schwach basischen Eigenschaften. Sie bilden keine beständigen Salze mit Mineralsäuren mehr. Ein Wasserstoffatom kann ziemlich schwierig durch Alkalimetalle vertreten werden. Essigsäureanhydrid scheint nicht substituirend einwirken zu können. (XV.) Die Verbindungen sind in kaltem Wasser kaum, in heissem nur schwierig löslich. Alkohol nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze reichlichere Mengen auf. In Aether, Chloroform, Benzol etc. sind die Körper so gut wie unlöslich. Man krystallisirt sie am besten aus heissem Eisessig um.

Die sec. symm. Säurehydrazine sind gegen Mineralsäuren und Alkalien noch beständiger als die prim. Verbindungen. Sie lösen sich sogar in conc. Schwefelsäure unzersetzt auf, und können durch Wasser aus allen conc. sauren Lösungsmitteln überhaupt wieder unverändert ausgefällt werden. Die Spaltung vollzieht sich im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$CH_3CONHNHCH_3CO + 2H_2O = 2CH_3COOH + N_2H_4H_2O.$$
Bisacethydrazid.

Alle prim. Säurehydrazide vereinigen sich mit Aldehyden und Ketokörpern zu gut krystallisirenden, in Wasser meist unlöslichen Verbindungen.

Man kann sie daher oft mit Vortheil verwenden, um kleine Mengen von Aldehyden aus grossen Mengen von Lösungsmitteln auszuziehen, z. B. bei den in Blättern der Bäume vorkommenden aldehydartigen Körpern.[1]) Ganz besonders geeignet sind zu solchem Zwecke die Nitrobenzhydrazide (XVa), welche auch da immer krystallinische Verbindungen geben, wo mit Phenylhydrazin nur schmierige Condensationsprodukte erhalten werden. Auch Zuckerarten können, wenn auch nur unter bestimmten Bedingungen, mit den Säurehydraziden condensirt werden.[2])

[1]) und [2]) Ueber diese Condensationen sind im hiesigen Institut Untersuchungen im Gange.

Für sämmtliche Aldehyde und die Monoketone der Fettreihe (XVI) gilt die Regel, dass sie sich mit prim. Säurehydraziden in wässriger Lösung schon in der Kälte zu farblosen Condensationsprodukten vereinigen.

Die aromatischen Monoketone müssen mit den prim. Säurehydraziden häufig erst erwärmt werden (XVII), ehe sie zur Reaction gelangen. Die Processe vollziehen sich im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Formhydrazid}}{HCONHNH_2} + C_6H_5CHO = \underset{\text{Benzalformylhydrazin}}{HCONHN:CHC_6H_5} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Acetophenon}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO} + \underset{\text{Formylhydrazid}}{HCONHNH_2} = \underset{\text{Acetophenonformylhydrazin.}}{HCONHN:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}}.$$

Die Diketone reagiren in der Weise, dass beide Ketosauerstoffatome in der Hitze ziemlich schwierig mit 2 Mol. Säurehydrazid in Reaction treten, z. B.:

$$\underset{\text{Benzil}}{\begin{matrix}C_6H_5CO\\|\\C_6H_5CO\end{matrix}} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{\begin{matrix}NH_2NHCOC_6H_5\\NH_2NHCOC_6H_5\end{matrix}} = \underset{\text{Benzilbenzoylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5C:N.NHCOC_6H_5\\|\\C_6H_5C:N.NHCOC_6H_5.\end{matrix}} \quad \text{(XVIII)}$$

α-, β- und γ-Ketosäureester vereinigen sich ebenfalls äquimolekular mit prim. Säurehydraziden beim Erwärmen mehr oder weniger leicht, z. B.:

$$\underset{\substack{\text{Brenztraubensäure-}\\\text{ester}}}{CH_3COCO_2C_2H_5} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} = \underset{\substack{\text{Brenztraubensäure-}\\\text{hydrazin,}}}{CH_3C(\ddot{N}.NHCOC_6H_5).CO_2C_2H_5} \quad \text{(XIX)}$$

oder:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} + \underset{\text{Formhydrazid}}{HCONHNH_2} = \underset{\substack{\text{Formylhydrazinacet-}\\\text{essigester.}}}{CH_3C(\ddot{N}.NHCOH)CH_2CO_2C_2H_5} \quad \text{(XX.)}$$

Die Condensationsprodukte von β-Ketonsäureestern mit prim. Säurehydraziden konnten auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden. Erhitzt man die Verbindungen über ihren Schmelzpunkt, so zersetzen sie sich unter Bildung von sec. symm. Säurehydrazinen. (XXI.)

Sämmtliche Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden oder Ketokörpern spalten sich bei der

Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien in der Wärme leicht unter Wasseraufnahme in ihre Componenten.

Bei der Reduction der Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden zerfallen die Verbindungen im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Benzalbenzoylhydrazin}}{C_6H_5CH:NNHCOC_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + \underset{\text{Benzylamin}}{C_6H_5CH_2NH_2}$$

in das betreffende Säureamid und das Amin des Aldehydradicals.

Diese Reduction gelingt nur in saurer Lösung. Durch alkalische Reductionsmittel werden die betreffenden Condensationsprodukte nicht angegriffen. (XXII.)

Ueber die Vertretbarkeit des letzten Wasserstoffatoms in diesen Condensationsprodukten, welche man als tertiäre Hydrazinderivate bezeichnen kann, durch Metalle oder Radicale sind noch keine Untersuchungen angestellt.

Die sec. symm. Säurehydrazine vereinigen sich nicht mehr mit Aldehyden oder Ketokörpern, wenigstens sind bis jetzt durch directes Erhitzen der Componenten keine Derivate erhalten worden.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Säurehydrazide.

Im Allgemeinen verwandelt salpetrige Säure die prim. Säurehydrazide, $RCONH_2$, spontan in Säureazide, $RCON_3$. Dieser Vorgang ist so zu deuten, dass das zunächst entstehende Nitrosamin, welches ja bei den Alkylhydrazinen zuweilen als solches isolirt werden kann, unter Wasserabspaltung in den Ester der Stickwasserstoffsäure übergeht, z. B.:

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + NOOH = \underset{\text{Nitrosobenzhydrazid.}}{C_6H_5CON(NO)NH_2} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Nitrosobenzhydrazid}}{C_6H_5CON(NO)NH_2} = \underset{\text{Benzazid.}}{C_6H_5CON_3} + H_2O.$$

Die Säureazide entstehen ferner ganz allgemein durch Einwirkung von kalter, concentrirter Salpetersäure auf die Säurehydrazide. Benzhydrazid löst sich in der berechneten Menge stark abgekühlter Salpeterschwefelsäure unverändert auf, wie man sich durch Eingiessen in Eiswasser überzeugen kann. Sobald dagegen die Temperatur steigt, entsteht unter Entwicklung rother Dämpfe Benzazid, $C_6H_5CON_3$, und Meta-

nitrobenzoësäure. Ganz so verhält sich Semicarbazid $CO\begin{<}NH_2\\NHNH_2\end{>}$, oder Carbohydrazid $CO\begin{<}NHNH_2\\NHNH_2\end{>}$. Beide werden in der Kälte nicht angegriffen, wenig über 0° aber in die Azide $CO\begin{<}N_3\\NH_2\end{>}$ und CON_6, in letzterem Falle unter heftiger Explosion, übergeführt. Auch Diammoniumnitrat, $N_2H_5 . NO_3$, scheint, in sehr kalte, conc. Schwefelsäure eingetragen, bei steigender Temperatur nur Stickstoffwasserstoff geben zu können. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Säurehydrazide ist übrigens noch nicht abgeschlossen. (XXIIa.)

Für die Darstellung der Benzazide, um deren Untersuchung es sich zunächst handelte, kommen zwei Methoden in Betracht.

1. Man löst das Hydrazid in Eiswasser, setzt 1 Mol. Nitrit zu und dann Essigsäure, worauf sich die unlösliche Verbindung ausscheidet. (XXIIb.)

$$R . CONHNH_2 + NO_2H = RCON_3 + 2H_2O.$$

2. Man lässt auf das betreffende Hydrazid Diazobenzolsulfat in wässriger Lösung einwirken. Es entsteht nach der Gleichung (XXIII), z. B.:

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + \underset{\text{Diazobenzolsulfat}}{C_6H_5 . N_2 . SO_4H} = \underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5 . CO . N_3} + \underset{\text{Anilinsulfat}}{C_6H_5NH_2H_2SO_4}$$

fast glatt das betreffende Azid und Anilinsulfat. Ich habe früher schon gezeigt, dass die intermediäre Bildung eines sog. Buzylenderivates[1]) anzunehmen ist. Dasselbe kann in einzelnen Fällen isolirt werden und entsteht nach der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} + \underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5 . N_2 . OH} = \underset{\text{Benzoylphenylbuzylen.}}{C_6H_5CO . NH . NH . N_2C_6H_5} + H_2O.$$

Dieses zerfällt dann mit wenigen Ausnahmen spontan in das Säureazid und Anilin, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylphenylbuzylen}}{C_6H_5CO . NH . NH . N_2 . C_6H_5} = \underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CO . N_3} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2}.$$

---

[1]) Ber. 26, 1263.

Unter gewissen Bedingungen läuft nebenher der Zerfall des Buzylenderivates in Säureamid und in Diazobenzolimid[1]), z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylphenylbuzylen}}{C_6H_5CO.NH.NH.N_2C_6H_5} = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + \underset{\text{Diazobenzolimid}}{C_6H_5.N_3},$$

welcher indessen vermieden wird, wenn man auf die angesäuerte Lösung des Säurehydrazids das Diazobenzolsulfat einwirken lässt. Scheidet sich das Azid nicht alsbald aus, so wird in vielen Fällen die Abscheidung auf Zusatz von essigsaurem Natron (XXIV) erleichtert. Man reinigt die ausgeschiedene Verbindung durch Lösen in Alkohol und wiederholtes Ausfällen mit Wasser.

Das Benzazid und die Azide der substituirten Benzoësäuren sind in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche, niedrig schmelzende Verbindungen, von dem stechenden, zum Theil zu Thränen reizendem Geruch der Halogenbenzole. Sie sind giftig. Beim Erhitzen verpuffen sie mehr oder weniger heftig, jedoch bei Temperaturen, welche beträchtlich über ihrem Schmelzpunkte liegen.

Die Verbindungen zeigen keine ausgeprägte basische oder saure Natur. In verdünnten Säuren oder Alkalien lösen sie sich in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen damit zerfallen sie in Stickstoffwasserstoff, resp. Stickstoffalkali und die betreffende Säure.

Reducirt man die Säureester des Azoimids, so gelingt es auf keine Weise nach der Gleichung:

$$RCON\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases} + H_2 = R.CON\begin{cases}NH\\ |\\ NH\end{cases}$$

zu einer Verbindung des noch hypothetischen Triimids, N_3H_3, zu gelangen.

Das Azid wird entweder gar nicht angegriffen, oder wird höchstens unter dem Einfluss der Säure oder des Alkalis in dem oben angegebenen Sinne gespalten, wobei gleichzeitig bei Gegenwart von Alkohol Esterificirung, bei Gegenwart von Ammoniak Amidirung des abgetrennten organischen Säureradicals eintritt. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn man Benz-

[1]) Ber. 26, 1263.

azid mit alkoholischem Schwefelammonium zu reduciren versucht. (XXV.) Im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + 2NH_3 = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + \underset{\text{Stickstoffammonium}}{N_3NH_4},$$

entstehen Benzamid und Stickstoffammonium. Ersteres tritt ein, wenn das Azid mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt wird. (XXVI.)

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CO.N_3} + C_2H_5ONa = \underset{\text{Benzoëester}}{C_6H_5CO_2C_2H_5} + N_3Na.$$

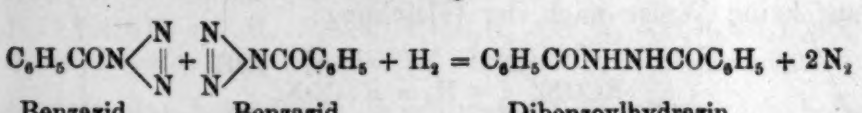
Falls aber die reducirende Wirkung des zugesetzten Mittels sich wirklich auf die Verbindung erstreckt, so werden zwei verschiedene Reactionen beobachtet.

1. Die Verbindung wird in Stickstoff und das betreffende Säureamid aufgelöst. (XXVII.)

$$C_6H_5CON_3 + H_2 = C_6H_5CONH_2 + N_2.$$

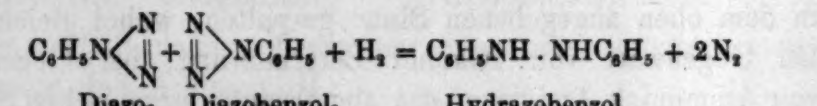
Daneben wird stets Ammoniak und auch wohl eine kleine Menge Hydrazin gebildet. Diese Art der Reduction tritt namentlich in saurer Lösung ein, in ganz ähnlicher Weise, wie Diazobenzolimid durch saure Reductionsmittel in Anilin und Stickstoff, resp. Ammoniak übergeführt wird.

Reducirt man dagegen die Azide energisch in alkalischer Lösung, so vereinigen sich 2 Mol. unter Austritt von je 1 Mol. Stickstoff zu einem sec. symm. Säurehydrazin. So zerfällt Benzazid im Sinne der Gleichung:



in Dibenzoylhydrazin und Stickstoff. (XXVIII.)

Nach Beobachtung dieser letzteren Reaction wurde gefunden, dass auch Diazobenzolimid, wenn man dasselbe in alkalischer Lösung reducirt, nach der Gleichung:



wenigstens partiell in Hydrazobenzol und Stickstoff übergeführt werden kann. (XXIX.)

Im Interesse des merkwürdigen Verlaufes dieser letztern Reactionen wurde übrigens festgestellt, dass sowohl dem Diazobenzolimid wie dem Benzazid die durch die bekannte Formel ausgedrückte Molekulargrösse zukommt. (XXX.)

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Azide gegen Wasser. Namentlich diejenigen der substituirten Benzoësäuren werden oft schon bei gelindem Erwärmen von Wasser angegriffen, sobald der Körper sich zu lösen beginnt. Das Benzazid selbst ist mit Wasserdämpfen allerdings partiell unzersetzt flüchtig, durch anhaltendes Kochen mit Wasser am Rückflusskühler wird es dagegen ebenfalls vollständig verändert.

Die hierbei sich vollziehende Reaction, welche in einer ganzen Reihe von Fällen untersucht wurde, verläuft sehr glatt und entspricht für das Benzazid z. B. der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid.}}{2C_6H_5CON_3} + H_2O = 2N_2 + CO_2 + C_{13}H_{12}N_2O.$$

Es findet also Wasseraufnahme und Abgabe von Stickstoff und Kohlensäure statt. Der Formel des Körpers entspricht die angegebene Molekulargrösse.

Der Körper ist Diphenylharnstoff (XXXI) $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!\!CO$,

isomer mit den Diamidodiphenylketonen $\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NH_2) \end{matrix}\!\!>\!\!CO$, für deren eines er anfangs gehalten wurde. Durch Erhitzen mit Säuren im Rohr auf 120° zerfällt Diphenylharnstoff glatt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Diphenylharnstoff}}{C_{13}H_{12}N_2O} + H_2O = 2\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + CO_2$$

in Kohlensäure und 2 Mol. Anilinsalz, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Kohlensäure und 2 Mol. Acetanilid.

Die aus Aziden dargestellten Harnstoffe sind sämmtlich in Wasser schwer lösliche, gut krystallisirende, farblose Substanzen.

Wie man sieht, findet hier eine sehr interessante Umlagerung der Säureazide statt, eine Umlagerung, welche diese Körper stets erleiden, wenn der Stickstoffrest N_3 unter Stickstoffentwicklung sich spaltet.

Dementsprechend liefern alle Azide beim Erwärmen mit Alkohol nach der Gleichung[1]):

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Phenylurethan}}{C_6H_5NHCO_2C_2H_5} + N_2$$

glatt Phenylurethane und Stickstoff. (XXXIa.) Träte keine Umlagerung ein, so würde sich die Reaction nach der Gleichung vollziehen:

$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5CON\begin{cases}H\\OC_2H_5\end{cases} + N_2 \text{ oder } C_6H_5CO.N\begin{cases}OH\\C_2H_5\end{cases} + N_2.$$

Benzazid — Benzoylhydroxylaminäthylester — Benzoyläthylhydroxylamin.

Es würden ebenfalls schon bekannte Derivate des Benzoylhydroxylamins entstehen. Die erhaltenen Körper waren aber sämmtlich mit den betreffenden Phenylurethanen identisch. Durch Salzsäure zerfallen sie im Rohre bei 120° glatt in Anilin, Kohlensäure und Alkohol nach der Gleichung, (XXXIb) z. B.:

$$\underset{\text{Phenylurethan}}{C_6H_5NHCO_2C_2H_5} + HCl + H_2O = \underset{\text{salzs. Anilin.}}{C_6H_5NH_2HCl} + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Kocht man ein Säureazid mit wässrigem Alkohol, so bilden sich Harnstoff und Urethan nebeneinander. Das letztere kann man durch Wasserdampf leicht von dem betreffenden Harnstoff trennen.

Man muss annehmen, dass auch Wasser auf ein Säureazid im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CO.N_3} + H_2O = \underset{\text{Phenylcarbaminsäure}}{C_6H_5NHCOOH} + N_2$$

zunächst unter Bildung der unbeständigen Phenylcarbaminsäure einwirkt, welche sich bei Gegenwart von Wasser spontan in Diphenylharnstoff und Kohlensäure umsetzt:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäure}}{2C_6H_5NHCOOH} + H_2O = \underset{\text{Carbanilid.}}{\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!CO} + CO_2.$$

Ebenso klar tritt die Umlagerung bei der Einwirkung von Brom auf Säureazid hervor.[1]) (XXXIc.)

Brom setzt sich mit Benzoylazid beim Kochen mit Chloroformlösung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + Br_2 = \underset{\text{Bromcarbanil}}{C_6H_5.N\vdots COBr_2} + N_2$$

[1]) Ber. 27, 778.

in Carbanildibromid und Stickstoff um. Das Carbanildibromid zerfällt beim Erwärmen in bekannter Weise in Brom und Carbanil:

$$\underset{\text{Bromcarbanil}}{C_6H_5 . N \vdots COBr_2} = \underset{\text{Carbanil.}}{C_6H_5 . N : CO} + Br_2.$$

Auch durch ätherische Salzsäure können einige Säureazide unter Stickstoffentwicklung in carbanilartige Körper umgewandelt werden.

So entsteht aus Hippurazid (XXXII) $C_6H_5CONHCH_2CON_3$ mit ätherischer Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + HCl = N_2 + C_6H_5CONHCH_2 . N \vdots CO . HCl$$

ein sehr beständiges Hippurcarbanilchlorhydrat. (XXXIIa.)

Jod wirkt auf Benzazid nicht ein, greift aber Hippurazid ebenfalls unter Umlagerung an. (XXXIII.) Gerade beim Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, welches ich früher als Diazohippuramid, $C_6H_5CONHCH_2CONHN_2OH$, beschrieben habe, welches nach neuesten Untersuchungen das betreffende Wassermolekül aber nicht enthält, sind solche Umlagerungen ausführlich studirt worden, obgleich sie anfangs als solche nicht erkannt wurden. Dass hier dieselbe Umlagerung der Hippursäurekette vorliegt, wie solche vorhin für die der Benzoësäure gezeigt wurde, ergiebt sich klar aus der Zersetzung der betreffenden Produkte, welche aus Hippurazid mit Wasser, Alkohol oder Halogenen erhalten wurden, mittelst starker Salzsäure. So z. B. zerfallen die Hippurylurethane (XXXIV), welche durch Einwirkung von Alkohol auf Hippurazid glatt sich bilden, im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippururethan}}{C_6H_5CONHCH_2NHCO_2C_2H_5} + 3H_2O = C_6H_5COOH + CHOH + 2NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

in Benzoësäure, Formaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol. Ganz analog zerlegt sich das dem Diphenylharnstoff entsprechende Hippurcarbamid $\begin{matrix} C_6H_5CONHCH_2NH \\ C_6H_5CONHCH_2NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, welches durch Kochen von Hippurazid mit Wasser entsteht (XXXV), bei der Einwirkung von Mineralsäuren.

Starke, wässrige Säuren zerlegen die Säureazide wesentlich in normaler Weise. Aus Benzazid entsteht Benzoësäure und

Stickstoffwasserstoff. Zuweilen macht sich aber die Nebenwirkung des Wassers in dem eben angegebenen Sinne mehr oder weniger geltend.

Wässrige Alkalien oder Ammoniak, auch ätherisches oder alkoholisches Ammoniak verseifen die Säureazide stets in normaler Weise. Aus Benzoylazid entsteht benzoësaures Natron und Stickstoffnatrium:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + 2NaOH = C_6H_5CO_2.Na + N_3Na + H_2O;$$

analog bildet sich aus Hippurazid und alkoholischem Ammoniak im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + 2NH_3 = \underset{\text{Hippuramid}}{C_6H_5CONHCH_2CONH_2} + N_3NH_4$$

glatt Hippuramid und Stickstoffammonium, eine Reaction, welche die beste Methode[1]) zur Darstellung der stickwasserstoffsauren Salze bildet, indem man die Gewinnung der freien Stickwasserstoffsäure dabei umgeht.

Auch Anilin kann auf Säureazide in normaler Weise verseifend einwirken. So entsteht aus Hippurazid und Anilin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + NH_2C_6H_5 = \underset{\text{Hippuranilid}}{C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5} + N_3H$$

Hippuranilid und Stickwasserstoff (XXXVI). Dasselbe ist der Fall, wenn eine ätherische Anilinlösung Benzazid zersetzt, es entsteht Benzanilid und Stickwasserstoff:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + NH_2C_6H_5 = \underset{\text{Benzanilid.}}{C_6H_5CONHC_6H_5} + N_3H.$$

Erwärmt man aber Benzazid direct mit überschüssigem Anilin, so entsteht durch Umlagerung Diphenylharnstoff neben Stickstoff (XXXVII.):

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + NH_2C_6H_5 = \underset{\text{Carbanilid.}}{\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!CO} + N_2.$$

Aehnlich wie Anilin wirken auch Hydrazine auf Azide ein. So entsteht aus Acethydrazid und Hippurazid in ätherischer Lösung nach der Gleichung:

[1]) Ber. 24, 3342.

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Acethydrazid}}{NH_2NH.COCH_3} =$$

$$C_6H_5CONHCH_2CONHNHCOCH_3 + N_3H$$
Hippurylacetylhydrazin

Stickstoffwasserstoff und Hippurylacetylhydrazin $C_6H_5CONHCH_2CONHNHCOCH_3$ (XXXVIII). So wurde aus Hippurazid mit ätherischem Phenylhydrazin ganz entsprechend Hippurylphenylhydrazin (XXXIX) $C_6H_5CONHCH_2CONHNHC_6H_5$ dargestellt.

Säurehydrazide wirken aber, wenn sie in Acetonlösung mit Säureaziden gekocht werden, stets unter Umlagerung und Stickstoffentwicklung ein. Durch das Aceton wird zunächst die freie Amidogruppe des Hydrazids geschützt, indem Benzhydrazid z. B. das Condensationsprodukt $C_6H_5CONHN:C(CH_3)_2$ bildet. Man kann daher auch die fertigen Condensationsprodukte von Säurehydrazid und Aceton mit dem Säureazid in ätherischer Lösung kochen.

Unter solchen Bedingungen entsteht z. B. aus Benzazid und Benzhydrazid im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} = \underset{\text{Benzoylphenylsemicarbazid}}{C_6H_5NH.CO.NH.NH.COC_6H_5} + N_2$$

Benzoylphenylsemicarbazid und Stickstoff (XL). Dass das Produkt die angegebene Constitution besitzt, geht aus seiner Spaltung mit Säuren hervor. Benzoylphenylsemicarbazid zerfällt dabei nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylphenylsemicarbazid}}{C_6H_5NHCONHNHCOC_6H_5} + 3H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH$$

in Anilin, Kohlensäure, Hydrazin und Benzoësäure. Ich habe früher geglaubt, dass die Condensationsprodukte, welche sich aus Säureaziden und Hydraziden unter Stickstoffentwicklung bilden, die normale Kette enthielten, aus Benzhydrazid und Benzazid also z. B. ein Körper von der Zusammensetzung: $C_6H_5CONHNHNHCOC_6H_5$ entstünde, aus welchem sich mittelst Säuren das Propan der Stickstoffwasserstoffe $NH_2.NH.NH_2$ abspalten lassen müsse. Dem ist leider nicht so.

Noch sehr viele andere Körper wirken auf Säureazide, wenigstens auf Hippurazid (XLI) unter Stickstoffentwicklung ein, so Aldehyde, Säureamide, Säureester, Säureanhydride.

Wahrscheinlich tritt in allen diesen Fällen ebenfalls Umlagerung ein. Diese letzteren Reactionen sind noch nicht genauer studirt worden.

Die prim. Hydrazide der gesättigten zweibasischen Säuren scheinen mit salpetriger Säure in der Regel keine oder nur vorübergehend Azide bilden zu können.

Die salpetrige Säure greift sofort unter energischer Stickstoffentwicklung an und es entstehen wahrscheinlich sec. symm. Hydrazine.

So entsteht aus Oxalhydrazid $\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\CONHNH_2\end{matrix}$ ein Körper von der Zusammensetzung: $\begin{matrix}CONH\\|\\|\\CONH\end{matrix}$ (XLII) oder $\begin{matrix}CONH.NHCO\\|\\|\\CONH.NHCO\end{matrix}$.

Die Reaction ist im übrigen noch wenig aufgeklärt, festgestellt ist nur, dass Oxalhydrazid, Succynhydrazid, Malonhydrazid durch Einwirkung von Nitrit und Essigsäure keine greifbaren Azide liefern. Eine Ausnahme macht Fumarhydrazid, welches mit salpetriger Säure im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Fumarhydrazid}}{C_2H_2\begin{cases}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{cases}} + 2\,NOOH = \underset{\text{Fumarazid}}{C_2H_2\begin{cases}CON_3\\CON_3\end{cases}} + 4\,H_2O$$

das furchtbar explosive Fumarazid (XLIII) $C_2H_2\begin{cases}CON_3\\CON_3\end{cases}$ bildet. Dasselbe liefert beim Kochen mit Alkohol durch Umlagerung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Fumarazid}}{C_2H_2\begin{cases}CON_3\\CON_3\end{cases}} + 2\,C_2H_5OH = \underset{\text{Fumarurethan}}{C_2H_2\begin{cases}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}} + 2\,N_2$$

unter Stickstoffentwicklung das Fumarurethan von der Zusammensetzung $C_2H_2\begin{cases}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}$.

Ebenso liefert Carbohydrazid $CO\begin{matrix}NHNH_2\\NHNH_2\end{matrix}$ das schon spontan explodirende, schön krystallisirende Carbazid $CO\begin{matrix}N_3\\N_3\end{matrix}$, das Stickstoffkohlenoxyd. (XLIV.)

Kiel, im Juli 1894.

Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

II. Abhandlung.

21. Ueber Benzhydrazid;

von

G. Struve.[1])

Benzhydrazid, $C_6H_5CONHNH_2$, wurde zuerst von Curtius aus Benzoylglycolsäureester und Hydrazinhydrat gewonnen.[2])

Darstellung aus Benzoësäureäther.

Aequimolekulare Mengen wirken schon in der Kälte auf einander ein. Das Gemisch erstarrt innerhalb 24 Stunden vollständig. Die Reaction ist aber auch nach weiteren 4 Tagen noch keine vollkommene. Man erhält nur etwa 65% Ausbeute.

Durch achtstündiges Erhitzen im Rohr auf 120° erhält man gute Ausbeuten.

Am bequemsten eignet sich folgendes Verfahren:

Zu der für $1^1/_2$ Mol. Benzoësäureester berechneten Menge Hydrazinhydrat, die in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben sich befindet, lässt man ganz allmählich die für 1 Mol. berechnete Menge Benzoësäureester fliessen, indem man gleichzeitig auf dem Wasserbade erhitzt. Die ersten Mengen des eingetragenen Säureesters schwimmen zunächst als dicke Oeltropfen in der Hydrazinmenge, und verschwinden erst nach und nach. Sobald sie sich völlig gelöst, giebt man eine neue Menge hinzu und fährt in dieser Weise fort, bis sich schliesslich die ganze Menge des Esters in der Flüssigkeit gelöst befindet. Je mehr Benzoësäureester man zugegeben, desto schneller verschwinden die Oeltropfen, da sie von dem sich bei der Reaction bildenden Alkohol aufgenommen werden. Man erhitzt nun noch einige Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse. Dieselbe wird in einer Reibschale sorgfältig zerkleinert, alsdann abgesaugt und mehrere Male zunächst mit wenig Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen.

---

[1]) G. Struve, Ueber das Benzoylhydrazin, Dissert., Kiel 1891.

[2]) Ber. 23, 3023.

Die vereinigten Filtrate werden bis auf ein kleines Volumen abdestillirt und der Rückstand wiederum mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete, erstarrte Masse wird, wie oben angegeben, behandelt. Indem man das ganze Verfahren 3—4 Mal wiederholt, gewinnt man bis zu 90% der theoretischen Ausbeute an Benzhydrazid.

Dieses Rohprodukt ist fast rein. Zu seiner vollständigen Reinigung wird es am besten aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Etwas Dibenzoylhydrazin bleibt dabei ungelöst zurück.

Darstellung aus Benzamid.

Benzamid wird mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat und 3 Theilen Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die nach dem Abkühlen erstarrte Masse wird wie angegeben behandelt. Auch hier bleibt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser stets etwas Dibenzoylhydrazin zurück.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzamid erfolgt glatter und viel schneller als diejenige auf Benzoësäureester.

Darstellung aus Benzoylchlorid.

Dieselbe ist unvortheilhaft, weil man 2 Mol. Hydrazinhydrat anwenden muss. Im übrigen vollzieht sie sich leicht und glatt, wenn man Hydrazinhydrat mit ätherischer Benzoylchloridlösung durcheinander schüttelt; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das leicht lösliche Diammoniumchlorid von dem entstandenen Benzhydrazid getrennt.

Darstellung aus Benzazid.

Auch hier sind 2 Mol. Hydrazinhydrat zur Reaction erforderlich, da 1 Mol. Stickstoffdiammonium, $N_3 . N_2H_5$, abgespalten werden muss. Man erwärmt Stickstoffbenzoyl mit 2 Mol. Hydrazinhydrat einige Stunden lang auf dem Wasserbade und trennt die erstarrende Masse nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser von dem beigemengten Stickstoffdiammonium.

0,1230 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2782 Grm. CO_2 und 0,0688 Grm. H_2O; entsprechend 0,07587 Grm. C u. 0,007644 Grm. H.

0,4473 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 761,5 Mm. 78,6 Ccm. N; entsprechend 0,093256 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	61,76	61,68 %
H_8	8	5,88	6,21 „
N_2	28	20,58	20,83 „
O	16	11,78	11,28 „
M	136	100,00	100,00 %.

Silberglänzende, farblose Tafeln. Schmelzp. 112,5°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht löslich in den heissen Flüssigkeiten. Schwieriger löslich in Aether, Chloroform oder Benzol. Reducirt Fehling'sche Lösung, oder ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Platinchlorid zu Platinchlorür, mit letzterem ein Doppelsalz bildend.

Benzhydrazid wird durch verdünnte Säuren sehr allmählich in seine Componenten zerlegt, gegen Alkalien ist es noch beständiger. (IV.) Aus heissem Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure lässt sich Bezhydrazid, wenn man schnell operirt, unzersetzt umkrystallisiren. (V.) Durch Kochen in Schwefelkohlenstoff wird es nicht angegriffen.

Benzhydrazid siedet bei schnellem Erhitzen fast unzersetzt. Durch längeres Erwärmen auf 180° wird es dagegen allmählich unter Gasentwicklung und Bildung von Dibenzoylhydrazin zersetzt.

Salzsaures Benzhydrazid, $C_6H_5CO.NHNH_2.HCl$.

Fällt aus ätherisch-alkoholischer Lösung von Benzhydrazid auf Zusatz von viel ätherischer Salzsäure als weisser Niederschlag. Kleine, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Täfelchen, welche gegen 185° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2162 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 760 Mm. 30,6 Ccm. N; entsprechend 0,03512 Grm. N.

0,1478 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ ausgefällt, 0,1203 Grm. AgCl; entsprechend 0,0298 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_5CONHNH_2.HCl$:		Gefunden:
N_2	25	16,23	16,24 %
Cl	35,5	20,57	20,13 „.

Platinchlorürdoppelsalz des Benzhydrazids, $PtCl_2(C_6H_5CONHNH_2.HCl)_2$. (VII.)

Fügt man zu der alkoholischen Lösung von Benzhydrazid Platinchlorid, so findet, ohne dass sich die Flüssigkeit wahr-

nehmbar erwärmt, Stickstoffentwicklung statt. Aus der sich entfärbenden Lösung scheidet sich das Salz als gelblich-weisser Niederschlag ab.

0,2054 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0654 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_4(C_6H_5CONHNH_2HCl)_2$:		Gefunden:
Pt	194,34	31,8	31,84 %

Dieses Platinsalz ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich; durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt.

Natriumbenzhydrazid (VIII), $C_6H_5CO.N.Na.NH_2$. (?)

1. Benzhydrazid wird in wasserfreiem Xylol mit der berechneten Menge Natrium am Rückflusskühler gekocht, bis letzteres verschwunden ist. Der gelblich-weisse Niederschlag wird abgesaugt und mit Aether ausgewaschen.

0,1479 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, 0,0635 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,02057 Grm. Na_2.

	Berechnet für $C_6H_5CONaNH_2$:		Gefunden:
Na	23	14,55	13,9 %

2. Benzhydrazid wird in wenig absolutem Alkohol gelöst mit der berechneten Menge Natrium in alkoholisch-ätherischer Lösung, und hierauf mit einem Ueberschuss trocknen Aethers versetzt. Das Salz scheidet sich nach 24stündigem Stehen krystallinisch ab.

0,1274 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0,0566 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,01833 Grm. Na_2.

	Berechnet für $C_6H_5CONNaNH_2$:		Gefunden:	
Na	23	14,55	13,9	14,39 %

Natriumbenzhydrazid bildet luftbeständige Täfelchen, welche in Wasser oder in warmem Alkohol leicht löslich sind und in diesen Lösungen dissociiren.

Acetylbenzoylhydrazin (VIIIa), $C_6H_5CON_2H_2COCH_3$.

Benzhydrazid löst sich in Essigsäureanhydrid unter heftiger Wärmeentwicklung. Die Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei von Acetylbenzoylhydrazin, welcher abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

0,1047 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2334 Grm. CO_2 und 0,0546 Grm. H_2O; entsprechend 0,06365 Grm. C und 0,006066 Grm. H.

0,3140 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 17½° und 765 Mm. 43,2 Ccm. N; entsprechend 0,05035 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONHNHCOCH_3$:		Gefunden:
C_9	108	60,68	60,76 %
H_{10}	10	5,61	5,79 „
N_2	28	15,73	16,03 „
O_2	32	17,98	17,42 „
M	178	100,00	100,00 %.

Farblose, glänzende Blätter aus Wasser, welche bei 170° schmelzen. In Chloroform oder Aether schwer löslich, mässig in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in den heissen Flüssigkeiten.

Symmetrisches Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5$.

Schon früher von Curtius dargestellt und analysirt.[1]) Der Körper wird bei sehr verschiedenartigen Reactionen immer dann erhalten, wenn Benzhydrazid bei höheren Temperaturen sich zersetzt, ohne an einer Reaction theilzunehmen.

1. Darstellung: Benzhydrazid wird im Oelbad auf 180° solange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört, und der Rückstand fest wird. Man kocht die erkaltete Masse mit viel absolutem Alkohol. Aus dem Filtrat scheidet sich reines Dibenzoylhydrazin aus.

2. Darstellung: Benzhydrazid wird in wenig Alkohol gelöst, 1 Mol. Benzoësäureester zugegeben und das Gemisch 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der Körper als schwammige, seidenglänzende Masse aus, welche abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

0,1913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 769 Mm. 19,2 Ccm N; entsprechend 0,02296 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5$:		Gefunden:
N_2	28	11,66	11,9 %.

Sehr kleine, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 233° aus heissem Alkohol oder Eisessig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Schwer löslich in heissem Wasser; etwas weniger in heissem Alkohol. Wird aus warmer alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser als

[1]) Ber. 23, 3029.

weisse, eigenthümlich schwammige Masse abgeschieden. Hat nur schwach reducirende Eigenschaften. Wenig löslich in verdünnten kalten Mineralsäuren. Wird durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 2 Mol. Benzoësäure und 1 Mol. Hydrazinsulfat (letzteres als Benzalazin bestimmt) gespalten.

Dibenzoylhydrazin verhält sich wie eine ganz schwache Säure. Es löst sich in verdünnten Alkalien und wird durch letztere nur schwierig angegriffen.

Darstellung von Dibenzoylhydrazin durch Oxydation von Benzoylhydrazin. (XI.)

Benzhydrazid geht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Jod oder Quecksilberoxyd schon in der Kälte in Dibenzoylhydrazin über, indem gleichzeitig Stickstoff und Wasserstoff austreten.

$$\begin{matrix} C_6H_5CONHNH_2 \\ C_6H_5CONHNH_2 \\ \text{2 Mol. Benzhydrazid} \end{matrix} + 4J = \begin{matrix} C_6H_5CONH \\ | \\ C_6H_5CONH \\ \text{Dibenzoylhydrazin.} \end{matrix} + N_2 + 4HJ.$$

Lässt man auf die alkoholische Lösung von Benzhydrazid die berechnete Menge Jod einwirken, so tritt sofort eine ziemlich heftige Gasentwicklung ein, die man durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade zu Ende führt. Ist letzteres eingetreten, und verdunstet man die alkoholische Lösung an der Luft, so hinterbleibt ein braunrother, blättrig-krystallinischer Körper; derselbe wird in Aether gelöst. Die ätherische Lösung scheidet beim Stehen einen flockigen, weissen Niederschlag ab, der bei 233° schmilzt und die Eigenschaften des Dibenzoylhydrazins zeigt. Verdunstet man die ätherische Lösung vollständig und löst den hinterbleibenden Rückstand in siedendem Wasser, so fällt derselbe beim Erkalten als schwammiger, weisser, fein krystallinischer, für das Dibenzoylhydrazin charakteristischer Niederschlag aus, der den Schmelzp. 233° zeigt.

Trägt man Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Benzhydrazid ein, so wird dasselbe unter Stickstoffentwicklung sofort reducirt. Die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten farbloses Dibenzoylhydrazin vom Schmelzp. 233°.

Verbindungen des Benzhydrazids mit Aldehyden. (XVI.)

Alle diese Körper, die sich schon beim Schütteln von Benzhydrazid mit dem betreffenden Aldehyd in wässriger Lösung in der Kälte bilden, zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus — nur Propylidenbenzoylhydrazin ist schon in kaltem, sehr leicht aber in heissem Wasser löslich. — Dagegen lösen sich alle ziemlich leicht in Alkohol, ein Theil auch in Aether. In verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich; beim Kochen mit denselben werden sie unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in ihre Componenten zerlegt, während sie beim Kochen in wässriger Lösung nicht angegriffen werden.

Benzalbenzoylhydrazin.

Der durch Schütteln äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd und Benzhydrazid in wässriger Lösung erhaltenene weisse, flockige oder körnige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,1562 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4277 Grm. CO_2 und 0,0782 Grm. H_2O; entsprechend 0,11665 Grm. C und 0,008688 Grm. H.
0,1603 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 747 Mm. 17 Ccm. N; entsprechend 0,020007 Grm. N.
2. 0,1193 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3272 Grm. CO_2 und 0,0612 Grm. H_2O.
0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19,5° u. 754,5 Mm. 13,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CH:N.NHCOC_6H_5$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	75,00	74,67	74,80 %
H_{12}	12	5,35	5,56	5,70 „
N_2	28	12,50	12,48	12,88 „
O	16	7,15	7,29	6,62 „
M	224	100,00	100,00	100,00 %.

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 202°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Chloroform.

Benzalbenzoylhydrazin wird durch alkalische Reductionsmittel, Natriumamalgam oder metallisches Natrium in alkoho-

lischer Lösung, nicht angegriffen. Die ursprüngliche Substanz vom Schmelzp. 202° wurde zurückerhalten.

Durch Zinkstaub und Eisessig wird es nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzalbenzoylhydrazin}}{C_6H_5CH:N.NHCOC_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + \underset{\text{Benzylamin}}{C_6H_5CH_2NH_2}$$

in Benzamid und Benzylamin übergeführt. (XXII.) Die Reaction vollzieht sich auf dem Wasserbade. Die vom überschüssigen Zinkstaub abgegossene Lösung wird mit Soda neutralisirt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, durch welchen das entstandene Benzylamin und auch ein Theil des Benzamids aufgenommen wird. Letzteres wurde durch Verdunsten eines Theiles der ätherischen Lösung isolirt, ersteres aus der über Kali getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas als salzsaures Benzylamin von allen charakteristischen Eigenschaften abgeschieden.

o-Oxybenzalbenzoylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5 & (1)\\ OH & (2)\end{cases}.$$

Gelblich weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzp. 182°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim zuletzt beschriebenen Körper.

0,1478 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3793 Grm. CO_2 und 0,0699 Grm. H_2O; entsprechend 0,10344 Grm. C und 0,00776 Grm. H.

0,3587 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° u. 775 Mm. 35 Ccm. N; entsprechend 0,042199 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5\\ OH\end{cases}$:			Gefunden:
C_{14}	168	70,00	69,98 %
H_{12}	12	5,00	5,25 „
N_2	28	11,66	11,76 „
O_2	32	13,34	13,01 „
M	240	100,00	100,00 %.

o-Oxybenzalbenzoylhydrazin löst sich vermöge seiner Hydroxylgruppe leicht mit gelblichgrüner Farbe in Alkalien auf und wird durch Essigsäure in dieser Lösung wieder unverändert ausgeschieden.

m-Nitrobenzalbenzoylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5 & (1)\\ NO_2 & (3)\end{cases}.$$

Bildet wohlausgebildete Prismen, welche sich am Licht allmählich röthlich färben, Schmelzp. 192°. Sehr schwer löslich in allen Mitteln, ausser in heissem Alkohol.

0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2830 Grm. CO_2 und 0,0518 Grm. H_2O; entsprechend 0,07718 Grm. C und 0,00576 Grm. H.

0,1601 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° u. 768 Mm. 21,4 Ccm. N; entsprechend 0,02375 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5\\ NO_2\end{cases}$:		Gefunden:
C_{14}	168	62,42	62,14 %
H_{11}	11	4,13	4,63 „
N_3	42	15,61	15,45 „
O_3	48	17,84	17,78 „
M	269	100,00	100,00 %.

p-Oxybenzalbenzoylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5 & (1)\\ OH & (4)\end{cases}.$$

Zu feinen Büscheln vereinigte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 233°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der vorigen Körper.

0,1234 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3159 Grm. CO_2 und 0,0525 Grm. H_2O; entsprechend 0,08615 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,1406 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 771 Mm. 13,8 Ccm. N; entsprechend 0,01669 Grm. N.

	Berechnet auf $C_6H_4\begin{cases}CH:N.NHCOC_6H_5\\ OH\end{cases}$:		Gefunden:
C_{14}	168	70,00	69,81 %
H_{12}	12	5,00	4,73 „
N_2	28	11,66	11,87 „
O_2	32	13,34	13,59 „
M	240	100,00	100,00 %.

Cinnamylidenbenzoylhydrazin,

$$C_6H_5CONHN:CH.CH:CHC_6H_5.$$

Farblose Krystallnädelchen aus heissem Alkohol, vom Schmelzp. 193°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform.

0,1223 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,345 Grm. CO_2 und 0,0638 Grm. H_2O; entsprechend 0,09409 Grm. C u. 0,007088 Grm. H.

0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 772,4 Mm. 17,8 Ccm. N; entsprechend 0,02147 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONHN:CHCH:CHC_6H_5$:		Gefunden:
C_{16}	192	76,80	76,93 %
H_{14}	14	5,60	5,79 „
N_2	28	11,20	11,46 „
O	16	6,40	5,82 „
M	250	100,00	100,00 %.

Propylidenbenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHN:CHCH_2CH_3$.

Gut ausgebildete, farblose Krystallprismen aus heissem Wasser, vom Schmelzp. 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser, schwerer in kaltem. Wird durch Säuren oder Alkalien sehr leicht in die Componenten zerlegt.

0,1746 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4357 Grm. CO_2 und 0,1092 Grm. H_2O; entsprechend 0,1188 Grm. C und 0,01213 Grm. H.

0,1175 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 754 Mm. 16,4 Ccm. N; entsprechend 0,01897 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONHN:CHC_2H_5$:		Gefunden:
C_{10}	120	68,18	68,05 %
H_{12}	12	6,82	6,94 „
N_2	28	15,90	16,14 „
O	16	9,10	8,87 „
M	176	100,00	100,00 %.

Benzhydrazid und Traubenzucker.

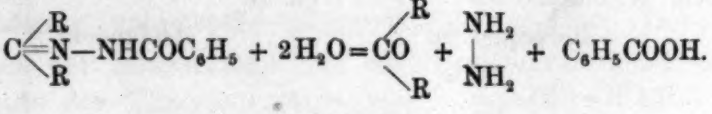
Erwärmt man Benzhydrazid mit einer concentrirten Lösung von Traubenzucker, so scheidet sich nach dem Erkalten die unveränderte Substanz wieder aus.

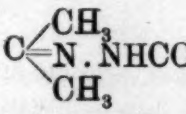
Verbindungen des Benzhydrazids mit Ketokörpern.

Benzhydrazid vereinigt sich, wie mit Aldehyden, so auch mit den meisten Ketokörpern der fetten oder aromatischen Reihe zu gut charakterisirten Verbindungen, jedoch nicht immer mit gleicher Leichtigkeit. (XVII.) Während die einfachen Ketone, wie Aceton, Benzylidenaceton, auch Isatin, schon in der Kälte oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit Benzhydrazid sich verbinden, wirkt letzteres auf Orthodiketone (XVIII) erst bei längerem Erhitzen unter Druck ein. Die

Ketonsäuren wieder zeigen ein verschiedenes Verhalten: α-Ketonsäureester, wie Brenztraubensäureester, reagiren in der Kälte unter heftiger Wärmeentwicklung mit Benzhydrazid. Bei den β- und γ-Ketonsäureestern ist es hingegen nicht gelungen, eine bestimmte einheitliche Substanz zu erhalten, vielmehr entstehen bei diesen Reactionen immer grössere Mengen von Dibenzoylhydrazin als Nebenprodukt.

Wie die Condensationsprodukte mit Aldehyden sind auch die mit Ketonen in kaltem Wasser meist völlig unlöslich, dagegen werden sie leicht von Alkohol und zum Theil von Chloroform aufgenommen. Gegen Wasser sind sie beim Kochen beständig, erhitzt man sie aber einige Zeit mit verdünnten Säuren, so tritt auch hier unter Wasseraufnahme Spaltung ein, indem sich neben dem betreffenden Keton Benzoësäure und Hydrazinsalz bildet.

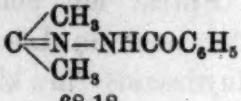


Acetonbenzoylhydrazin,  .

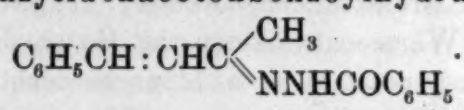
Benzhydrazid löst sich in Aceton leicht auf; aus dem äquimolekularen Gemisch scheiden sich sehr bald farblose Nädelchen von Acetonbenzoylhydrazin aus, welche man aus verdünntem Alkohol umkrystallirt. Schmelzp. 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Wasser. Weniger löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Aether. Zerfällt durch verdünnte Säuren ziemlich leicht in seine Componenten.

0,1601 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3995 Grm. CO_2 und 0,0988 Grm. H_2O; entsprechend 0,10895 Grm. C und 0,01098 Grm. H.

0,1311 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 772,6 Mm. 17,8 Ccm. N; entsprechend 0,021479 Grm. N.

Berechnet für 			Gefunden:
C_{10}	120	68,18	68,05 %
H_{12}	12	6,82	6,86 „
N_2	28	15,90	15,62 „
O	16	9,10	9,47 „
M	176	100,00	100,00 %.

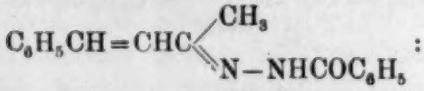
Benzylidenacetonbenzoylhydrazin,



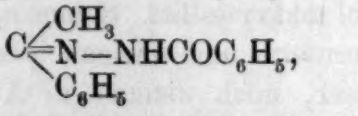
Entsteht durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der beiden Componenten auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der gelb gewordenen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung etwas gelb gefärbt aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie farblose, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 157°. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; unlöslich in Wasser. Zerfällt erst durch längeres Erhitzen mit Säuren in die Componenten.

0,1028 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2906 Grm. CO_2 und 0,0573 Grm. H_2O; entsprechend 0,0792 Grm. C und 0,00636 Grm. H.

0,1402 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 751,5 Mm0 12,8 Ccm. N; entsprechend 0,01515 Grm. N.

		Berechnet für  :	Gefunden:
C_{17}	204	77,27	77,10 %
H_{16}	16	6,06	6,19 „
N_2	28	10,61	10,81 „
O_1	16	6,06	5,90 „
M	264	100,00	100,00 %.

Acetophenonbenzoylhydrazin,



bildet sich, wenn man die äquivalenten Mengen Benzhydrazid und Acetophenon in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken lässt. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Reactionsproduktes in wasserhellen Nadeln aus. Versetzt man das Filtrat mit einem Ueberschuss von Wasser, so fällt auch der noch in Lösung gebliebene Theil des Acetophenonbenzoylhydrazins in kleinen durchsichtigen Blättchen aus. Farblose Nadeln aus kochendem Alkohol vom Schmelzp. 153°. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Chloroform und Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren zerlegt.

0,1201 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3336 Grm. CO_2 und 0,0676 Grm. H_2O; entsprechend 0,090982 Grm. C und 0,00751 Grm. H.

0,1004 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 759 Mm. 10,6 Ccm. N; entsprechend 0,01205 Grm. N.

Berechnet für $C\begin{cases}CH_3\\ N-NHCOC_6H_5\\ C_6H_5\end{cases}$:			Gefunden:
C_{15}	180	75,63	75,75 %
H_{14}	14	5,88	6,25 „
N_2	28	11,76	12,00 „
O_1	16	6,73	6,00 „
M	238	100,00	100,00 %.

Benzhydrazid und Isatin, $C_6H_4\begin{cases}C=N-NHCOC_6H_5\\ N=C(OH)\end{cases}$.

Wird die alkoholische Lösung von Isatin mit Benzhydrazid in der berechneten Menge versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung goldigrothe Krystallblättchen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Auskrystallisiren kann man die Ausbeute der Theorie entsprechend steigern.

Das Condensationsprodukt krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 279° schmelzen; es löst sich leicht in siedendem Alkohol, ist dagegen unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Chloroform.

0,1770 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4412 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O; entsprechend 0,12032 Grm. C und 0,0075 Grm. H.

0,1472 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 767,5 Mm. 20,2 Ccm. N; entsprechend 0,02534 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}C=N-NHCOC_6H_5\\ N=C(OH)\end{cases}$:			Gefunden:
C_{15}	180	67,92	67,97 %
H_{11}	11	4,16	4,23 „
N_3	42	15,84	15,88 „
O_2	32	12,08	11,92 „
M	265	100,00	100,60 %.

Benzhydrazid und Benzil, $\begin{matrix}C\begin{cases}C_6H_5\\ N-NHCOC_6H_5\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}N-NHCOC_6H_5\\ C_6H_5\end{cases}\end{matrix}$.

Mit Benzil vereinigt sich Benzhydrazid nicht so leicht wie mit Monoketonen. Erwärmt man die alkoholische Lösung

beider Körper auf dem Wasserbade oder im zugeschmolzenen Rohr, so scheidet sich beim Erkalten die ganze Menge des angewandten Benzils unverändert wieder aus. Werden dagegen die berechneten Mengen beider ohne Lösungsmittel im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 120° erhitzt, so bildet sich ein dickes, gelbes Oel, das vollkommen zu einer gelblichweissen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man daraus das Condensationsprodukt in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 206° schmelzen.

Der so gewonnene Körper ist in siedendem Alkohol und Chloroform leicht löslich; in kaltem Wasser und Aether löst er sich nicht, wird dagegen in geringen Mengen von kochendem Wasser aufgenommen; verdünnte Säuren spalten ihn beim Kochen in seine Componenten.

0,1086 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2996 Grm. CO_2 und 0,0536 Grm. H_2O; entsprechend 0,081709 Grm. C und 0,005955 Grm. H.

0,2462 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20,5° und 761 Mm. 27,2 N; entsprechend 0,031086 Grm. N.

	Berechnet für $\begin{array}{l} C{=}N{-}NHCOC_6H_5 \\ C{=}N{-}NHCOC_6H_5 \end{array}$ (C₆H₅) :		Gefunden:
C_{28}	336	75,33	75,23 %
H_{22}	22	4,94	5,48 „
N_4	56	12,56	12,62 „
O_2	32	7,17	6,67 „
M	446	100,00	100,00 %.

Benzhydrazid und Brenztraubensäureester,

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N{-}NHCOC_6H_5 \end{array} \quad . \quad (XIX.)$$

Der zur Darstellung dieses Körpers verwandte Brenztraubensäureester wurde nach dem Verfahren von Böttinger dargestellt.

Benzhydrazid löst sich in Brenztraubensäureester unter starker Erwärmung. Das äquimolekulare Gemisch erstarrt alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe wird abgepresst und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 155°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Aether.

0,1006 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2276 Grm. CO_2 und 0,0561 Grm. H_2O; entsprechend 0,06207 Grm. C und 0,006233 Grm. H.

0,1359 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 757 Mm. 14,6 Ccm. N; entsprechend 0,016795 Grm. N.

Berechnet für $CH_3C(=N-NHCOC_6H_5)-COOC_2H_5$:			Gefunden:
C_{12}	144	61,54	61,70 %
H_{14}	14	5,98	6,19 „
N_2	28	11,96	12,35 „
O_3	48	20,52	19,76 „
M	234	100,00	100,00 %.

Benzhydrazid und β- und γ-Ketonsäureester.

Bei der Einwirkung von Benzhydrazid auf die Ester der β- und γ-Ketonsäuren ist es nicht gelungen[1]), einheitliche, den Condensationsprodukten des Phenylhydrazins mit diesen Körpern entsprechende Verbindungen zu erhalten.

Setzt man zur berechneten Menge Benzhydrazid die äquivalente Menge Acetessigester, so löst sich das Benzhydrazid vollkommen auf unter Bildung einer gelben, syrupartigen Masse, die trotz tagelangen Stehens im Vacuum nicht erstarrt. Erhitzt man dieselbe im zugeschmolzenen Rohr auf 150° oder im Oelbad auf 180°, so erhält man als alleiniges Reactionsprodukt Dibenzoylhydrazin in den dem angewandten Benzhydrazid entsprechenden Mengen. Erwärmt man das zuerst erhaltene Produkt längere Zeit im Wasserbad, so entsteht ein sehr zähes, dickflüssiges, gelbes Oel, das in Wasser untersinkt und sich in Alkohol und Aether leicht löst. Beim Erkalten geht es in eine weisse, schmierige Masse über, die nicht fest wird. Behandelt man dieselbe mit Aether, so geht ein Theil in Lösung und scheidet sich beim Verdunsten des Aethers wieder als gelbes Oel ab. Der im Aether unlösliche Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, aus dem er sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln abscheidet, die bei 233° schmelzen und mit Dibenzoylhydrazin identisch sind.

Wenn man Benzhydrazid mit einem Ueberschuss von Acetessigester längere Zeit am Rückflusskühler kocht, färbt

[1]) Vergl. die nächste Abhandlung über die Nitrobenzylhydrazide.

sich die Anfangs gelbliche Flüssigkeit nach und nach tief roth; beim Erkalten scheidet sie glasglänzende, rothgelbe Krystallprismen ab, die aus verdünntem Alkohol als feine, gelbe Nadeln auskrystallisiren. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Körper war stets nur eine geringe; aus 3 Grm. Benzhydrazid wurde noch nicht 1 Grm. desselben gewonnen.

Dieser Körper schmilzt bei 243°. Er löst sich leicht in siedendem Alkohol, etwas schwerer in heissem Wasser; von verdünnten Alkalien wird er sehr leicht gelöst, während er in verdünnten Säuren unlöslich ist und beim Kochen mit denselben nicht angegriffen wird.

Verschiedene Analysen dieses Körpers stimmten zwar untereinander überein, konnten aber nicht auf eine Formel berechnet werden.

Wie mit Acetessigester, ist es auch nicht gelungen mit dem Ester der Lävulinsäure ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Erwärmt man die äquivalenten Mengen beider Körper einige Stunden im Wasserbad, so entsteht ein goldgelbes Oel, das schon beim Stehen an der Luft, schneller im Vacuum zu einer gelblich weissen, blättrig-krystallinischen Masse erstarrt, die sich in Alkohol, Aether und Wasser bereits in der Kälte sehr leicht löst und zwischen 65° und 68° schmilzt.

Auch von diesem Körper sind mehrere unter sich übereinstimmende Analysen ausgeführt worden, aus denen jedoch, wie beim Acetessigester, keine Formel abgeleitet werden konnte.

Daneben entsteht auch in diesem Falle Dibenzoylhydrazin.

Experimentell abgeschlossen, Kiel, Sommer 1891.

22. Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids;

von

Th. Curtius und F. Schrader.[1])

Im Gegensatz zum Ammoniak ist das Diamid, wenn überhaupt existenzfähig, eine unbeständige Verbindung. Dagegen ist sein Hydrat im Gegensatz zum hypothetischen Ammoniumhydroxyd ein sehr beständiger Körper.

Wie das Ammoniak einsäurig fungirt, sollte das Diamid den Charakter einer zweisäurigen Verbindung tragen.

Demgemäss müsste man, wie man in den Ammoniaksalzen die Existenz des hypothetischen einwerthigen Radicals „Ammonium“ $(\overset{V}{N}H_4)'$ annimmt, die Hydrazinsalze ausschliesslich als Derivate des hypothetischen, zweiwerthigen Radicals „Diammonium“ $(NH_3 . NH_3)''$ betrachten.

Ammoniumsalze		Diammoniumsalze	
NH_3HCl	NH_4Cl	$N_2H_4(HCl)_2$	$\begin{matrix} NH_3 . Cl \\ \vert \\ NH_3 . Cl \end{matrix}$
salzsaures Ammoniak.	Ammoniumchlorid.	zweifach salzs. Hydrazin.	Diammoniumbichlorid.
$(NH_3)_2, H_2SO_4$	$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\!\!>\!SO_4$	N_2H_4, H_2SO_4	$\begin{matrix} NH_3 \\ \vert \\ NH_3 \end{matrix}\!\!>\!SO_4$
schwefelsaures Ammoniak.	Ammoniumsulfat.	schwefels. Hydrazin.	Diammoniumsulfat.

Da in diesen Salzen das Diammonium wie ein zweiwerthiges Element fungirt, so muss man, wie das Ammonium der Gruppe der einwerthigen Alkalimetalle zugetheilt wird, das Diammonium den zweiwerthigen Erdmetallen an die Seite stellen.[2]) Die Aehnlichkeit des Diammoniums mit den Erdalkalimetallen

[1]) Vergl. F. Schrader, „Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids“ Dissert., Kiel 1893; Druck von A. F. Jensen. (Die Dissertation erscheint im Druck leider durch zahlreiche, sinnentstellende Druckfehler verunstaltet.)

[2]) von Richter, Lehrb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl. S. 352.

äussert sich z. B. in der Schwerlöslichkeit des Sulfates, ferner in dem Unvermögen, Alaune zu bilden.

Andrerseits aber zeigt das Diammonium Eigenschaften, welche es den Alkalimetallen nähern. Denn das Diammoniumhydrat, N_2H_4, H_2O, verhält sich, dem hypothetischen Ammoniumhydrat, NH_3H_2O, entsprechend, in den weitaus meisten Fällen wie eine einsäurige Basis, eine Thatsache, welche auch durch physikalische Untersuchungen bestätigt wurde.[1])

So zerfällt das Chlorid $N_2H_6Cl_2$ schon unter 100° in Salzsäure und das Chlorid N_2H_4HCl, welches ohne Zerstörung der Substanz keine Salzsäure mehr verlieren kann. So existirt das Hydrat der Form N_2H_4, $2H_2O$ überhaupt nur in wässriger Lösung[2]) und geht beim Eindampfen in das unzersetzt siedende Hydrat $N_2H_4H_2O$ über. So verdrängt trocknes Ammoniak in dem Sulfat N_2H_4, H_2SO_4 nur die Hälfte der Säure und lässt das stabile Sulfat $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ zurück.

$$2N_2H_4SO_4H_2 + 2NH_3 = SO_4(NH_4)_2 + (N_2H_4)_2H_2SO_4.$$

So existirt überhaupt nur ein Nitrat von der Zusammensetzung $N_2H_4.NO_3H$, nur ein Rhodanat $N_2H_4.SCNH$.

Aus alledem geht hervor, dass das Diammonium wie als hypothetisches zweiwerthiges Radical $(N_2H_6)''$, so auch als einwerthiges Radical $(N_2H_5)'$ in zahlreichen Verbindungen fungirt. Ferner ergiebt sich, dass die Verbindungen, welche das Radical $(N_2H_5)'$ enthalten, die beständigeren sind, z. B.

Unbeständige Verbindungen:					
$N_2H_6\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$N_2H_6\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	$N_2H_6\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$	$N_2H_6SO_4$	—	—
Diammoniumbihydrat (nur in wässriger Lösung)	Diammoniumbichlorid	Diammoniumbijodid	Diammoniumsulfat		

Beständige Verbindungen:					
N_2H_5OH	N_2H_5Cl	N_2H_5J	$\begin{matrix}N_2H_6\\N_2H_5\end{matrix}>SO_4$	$N_2H_5NO_3$	$N_2H_5.SCN$
Diammoniummonohydrat	Diammoniummonochlorid	Diammoniummonojodid	Diammoniumsemisulfat	Diammoniumnitrat	Diammoniumrhodanat

[1]) R. Bach, „Thermochemie des Hydrazins". Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 3.

[2]) Curtius u. Schulz, dies. Journ. [2] **42**, 529.

Was die Doppelsalze mit Metallsulfaten zunächst anbelangt, so bildet Ammonium bekanntlich namentlich 2 Reihen von gut charakterisirten Verbindungen. Einerseits die Reihe der Alaune von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} SO_4 \diagdown NH_4 \\ SO_4 \diagup R''' \end{matrix} + 12H_2O$, andererseits eine besonders reiche Reihe mit den Sulfaten vieler, namentlich zweiwerthiger Elemente von der meist constanten Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4$, $R''SO_4 + 6H_2O$. In letzteren kann R'' z. B. Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Mg, Cu bedeuten.

Endlich sind Verbindungen vom Ammoniak, als solchem, mit Metallsulfaten bekannt, von dem Typus $R''SO_4$, $2NH_3$; $R''SO_4$, $4NH_3$; $R''SO_4$, $6NH_3$, in welchem R'' Zn, Cd, Ni, Co bedeuten kann.

In sehr ähnlicher Weise, wie Ammoniak, bildet Hydroxylamin Doppelsalze. Allerdings sind von den beiden den obigen Ammoniumverbindungen entsprechenden Reihen viele Glieder noch nicht dargestellt, und existiren nach Meyeringh[1]) auch nicht.

Es sind aber z. B. Hydroxylammonium-Alaune von der Formel $\begin{matrix} SO_4 \diagdown NH_3(OH) \\ SO_4 \diagup R''' \end{matrix} + 12H_2O$ mit Aluminium, Chrom und Eisen dargestellt worden, ebenso ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $MgSO_4$, $[NH_3.(OH)]_2SO_4 + 6H_2O$.

Das Diammonium bildet, wie aus dem Folgenden hervorgeht, den Erdalkalimetallen entsprechend, keine Alaune, wohl aber den Ammonium- und Hydroxylammoniumverbindungen entsprechende Doppelsulfate von der Zusammensetzung $(N_2H_5)_2SO_4$, $R''SO_4$, merkwürdiger Weise sämmtlich ohne Krystallwasser, eine Erscheinung, welche wohl zum Theil durch die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen erklärt werden kann. R'' kann in ihnen Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn bedeuten, nicht auch Mg. Alle diese Salze, selbst das Ferrosalz, sind sehr beständig. Sie fallen zum grössten Theil als feine, krystallinische Niederschläge aus, wenn man

[1]) Ber. 1877, 1946.

die nicht allzu verdünnten Lösungen der Componenten zusammenbringt.

Auffallend ist die einseitige Zusammensetzung dieser Salze.

Es giebt bekanntlich zwei Sulfate des Diammoniums, $N_2H_6SO_4$ und $(N_2H_5)_2SO_4$. Aus sauren Sulfatlösungen krystallisirt stets das Salz $N_2H_6SO_4$, während man das zweite Sulfat, $(N_2H_5)_2SO_4$ durch Neutralisiren des ersteren mit Hydrazinhydrat nach der Gleichung:

$$N_2H_6SO_4 + N_2H_5 . OH = (N_2H_5)_2SO_4 + H_2O$$

oder mit irgend einer anderen Base wie K(OH), Na.(OH), $NH_4(OH)$, $Mg(OH)_2$, $Al_2(OH)_3$ etc., z. B. nach der Gleichung:

$$2N_2H_6SO_4 + 2KOH = (N_2H_5)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

erhält. Es krystallisiren hier bei der Neutralisation mit den angegebenen Basen aber die Salze $(N_2H_5)_2SO_4$ und z. B. K_2SO_4 nicht als Doppelsalz, sondern stets nebeneinander, getrennt aus. Die beiden Sulfate des Diammoniums unterscheiden sich erheblich durch ihre Löslichkeit. Während das Sulfat $N_2H_6SO_4$ in Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist (1:33,1)[1]), zieht das Salz $(N_2H_5)_2SO_4$ mit Begierde Wasser aus der Luft an und zerfliesst.[2])

Merkwürdiger Weise leiten sich die theilweise ausserordentlich schwer löslichen Doppelsulfate gerade von dem neutralen, zerfliesslichen Diammoniumsulfat ab, während Doppelsalze des sauren Sulfats $N_2H_6SO_4$ überhaupt nicht existiren. Bis jetzt war es wenigstens nicht möglich, ein Doppelsalz des Diammoniumsulfats $N_2H_6SO_4$ zu erhalten. Sogar aus stark angesäuerten Lösungen erhält man stets Doppelsalze vom Typus $(N_2H_5)_2SO_4$, $R''SO_4$, sodass bei diesem Vorgange eine Säureabspaltung angenommen werden muss, z. B.:

$$CuSO_4 + 2N_2H_6SO_4 = CuSO_4, (N_2H_5)_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Der Classe von Ammoniak-Verbindungen vom Typus $R''SO_4, 4NH_3$ und $R''SO_4, 6NH_3$ entsprechen wieder analoge Verbindungen des Diamids $R''SO_4, 2N_2H_4$ und $R''SO_4, 3N_2H_4$. In den Salzen $R''SO_4, 2N_2H_4$ kann, wie in den entsprechenden Ammoniak-Verbindungen R'' Zn und Cd, in den

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 39. [2]) Das. **44**, 101.

Salzen $R''SO_4, 3N_2H_4$ R'' ebenso analog Ni und wahrscheinlich auch Co bedeuten. Diese Salze sind ausserordentlich schwer löslich.

Was die Doppelchloridsalze des Diammoniums anbetrifft, so finden wir Verbindungen, welche sich in zweierlei Richtungen den Ammoniumdoppelchloriden an die Seite stellen lassen:

Einmal Körper, welche dem Typus $NH_4Cl, R''Cl_2$ und $(NH_4)_2Cl_2, R''Cl_2$ analog gebildet sind, von der allgemeinen Zusammensetzung $N_2H_5Cl, R''Cl_2$ und $(N_2H_5 . Cl)_2, R''Cl_2$. R'' kann bedeuten: Hg, Cd, Zn, Sn.

Diese Doppelchloride leiten sich sämmtlich von dem Diammoniummonochlorid N_2H_5Cl ab, ganz analog den Doppelsulfaten, welche in derselben Beziehung zu dem Diammoniumsemisulfat $(N_2H_5)_2SO_4$ stehen. Sogar aus stark sauren Lösungen erhält man, ganz wie bei den Sulfaten, stets Salze des Monochlorides.

Andrerseits aber bildet Diamid N_2H_4 mit Metallchloriden, wie mit denen von Zink und Cadmium, auch die eigenthümlichen Verbindungen, welche dem Typus der Ammoniakverbindungen $R''Cl_2, 4NH_3$ entsprechen, und die Zusammensetzung $R''Cl_2, 2N_2H_4$ besitzen; z. B. entspricht $ZnCl_2, 4NH_3$ $ZnCl_2, 2N_2H_4$. Diese Salze sind sämmtlich sehr schwer löslich.

Diese Körper gehören nicht etwa dem Typus der ebenfalls bekannten Ammoniakverbindungen $R''Cl_2, 2NH_3$ an. Dies geht schon aus der Analogie mit der oben erwähnten Nickelsulfatverbindung $NiSO_4, 3N_2H_4$ hervor. Den bekannten Nickel- und Kobaltverbindungen, $NiSO_4, 6NH_3$ und $CoSO_4, 6NH_3$ (Verbindungen mit $3NH_3$ oder $5NH_3$ existiren nicht) entsprechen die Salze $NiSO_4, 3N_2H_4$ und jedenfalls wohl auch $CoSO_4, 3N_2H_4$ (obwohl letzteres noch nicht analysirt wurde).

Demgemäss fungirt das Diamid N_2H_4 auch in den Chloriden $R''Cl_2, 2N_2H_4$ wie ein zweiwerthiges Element, und zwar structurchemisch (unter Beibehaltung der Drei-, resp. Fünfwerthigkeit des Stickstoffs) in der Form:

$$= \overset{\text{V}}{N}H_2 \\ \quad | \\ \underset{\text{III}}{N}H_2 ,$$

also auch hier wieder dem einsäurigen Diammoniumhydrat N_2H_5OH, resp. dem einwerthigen Radical Diammonium $(N_2H_5)'$ entsprechend.

Wie aus alledem hervorgeht, tritt das Diamid in Form seiner Diammoniumverbindungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als einsäurige Basis auf, und entspricht, wie oben gesagt, darin seinem physikalischen Verhalten.

Die Doppelsalze vom Typus $R''Cl_2, 2N_2H_4$ geben ein Mittel an die Hand, aus ihnen event. das immer noch unbekannte freie Diamid darzustellen.

Bis jetzt führten in dieser Richtung unternommene Versuche zu einem negativen Resultat, jedoch werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Zur Darstellung des Diamids musste besonders das Salz $ZnCl_2, 2N_2H_4$ in Betracht kommen. Beim Erhitzen gab dasselbe aber nur unter Verknistern Gas und Ammoniak ab. Das Auftreten einer reducirenden Verbindung in den entwickelten Basen konnte nicht constatirt werden. Zu einem gleichfalls negativen Ergebniss führte ein, der von Lobry de Bruyn[1]) zur Darstellung des freien Hydroxylamins angewandten Methode entsprechender Versuch mit demselben Salze, bei welchem dasselbe, in trocknem Aether suspendirt, mit Ammoniak behandelt wurde.

Weder in der ätherischen Lösung, noch in den in Wasser, resp. in Alkohol aufgefangenen gasförmigen Produkten liess sich ein reducirender Körper nachweisen.

Diese vorläufigen Versuche bedürfen sämmtlich einer genauen Wiederholung. Bei allen Reactionen, bei welchen Diamid bis jetzt ohne Gegenwart von Wasser abgespalten werden konnte, trat Zersetzung unter Stickstoff- und Ammoniak-Entwicklung ein.

Experimenteller Theil.

Nachweis von Hydrazin neben Hydroxylamin und Ammoniak.

In manchen Fällen ist es von Wichtigkeit, mit Sicherheit das Vorhandensein, oder die Abwesenheit von Ammoniak oder

[1]) Rec. trav. chim. **9**, 18—50.

Hydroxylamin in hydrazinhaltigen Körpern constatiren zu können. Dieser Nachweis ist für Hydrazin am leichtesten zu führen.

Hydrazin giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen (sauren oder alkalischen) mit Benzaldehyd eine milchige Trübung, in concentrirteren Lösungen gelbe Flocken von Benzalazin, $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, welche im Ueberschuss von Benzaldehyd, sowie in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die Flocken werden abfiltrirt, event. mit Aether ausgeschüttelt, und durch den Schmelzp. 93° identificirt.

Aus nicht allzu verdünnten Lösungen (bis zu etwa 0,002 Grm. N_2H_4 in 1 Ccm.) fällt auf Zusatz von Kupfervitriollösung blaues, schwer lösliches Diammonium-Kupfersulfat $CuSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$, aus, namentlich bei längerem Stehen.

Hydrazin wird von Hydroxylamin leicht durch sein Verhalten gegen saure Goldchloridlösung geschieden, welche letztere nur von Hydrazin, nicht von Hydroxylamin reducirt wird.

Etwas schwieriger gestaltet sich der Nachweis von Ammoniaksalzen neben Hydrazin und Hydroxylamin. Als gutes Verfahren zur Trennung der drei Basen hat sich folgendes bewährt:

Ein Theil der zu untersuchenden Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid versetzt, solange, als noch Reduction eintritt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Golde wird mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt. Von neuem auftretende Reduction deutet auf Hydroxylamin.

Das Hydrazin wird zweckmässiger Weise durch Ueberführen in Benzalazin, das Hydroxylamin durch Ueberführen in das Diphenylketoxim $C_6H_5.C(NOH).C_6H_5$ (Schmelzp. 140°) durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorids in alkoholischer Lösung mit Benzophenon identificirt.

Um Ammoniak nachzuweisen, entfernt man zunächst das Hydrazin durch Ueberführen in Benzalazin und darauf folgendes viermaliges Ausziehen mit Aether. In der rückständigen Lösung (welche Goldchlorid nicht mehr reduciren darf) kann man das Ammoniak unmittelbar durch die gewöhnlichen Reactionen nachweisen. — Falls indessen ausserdem noch Hydroxylamin anwesend war, muss man zunächst die Salze in die

Chloride überführen und dann nach der von V. Meyer[1]) angegebenen Methode durch Platinchlorid trennen, und hierdurch gleichzeitig Ammoniak nachweisen.

Der naheliegende Gedanke, vor dem Nachweis des Ammoniaks, Hydrazin und Hydroxylamin durch Oxydation zu beseitigen, ist nicht ausführbar, da bei allen diesen Oxydationen (mit Salpetersäure, Kaliumchlorat, Goldchlorid etc.) stets grössere oder kleinere Mengen von Ammoniak gebildet werden.

Verhalten des Hydrazinhydrates in wässriger Lösung.

In reinem, concentrirtem Zustande ist das Hydrazinhydrat vollständig haltbar.

Verdünnte Lösungen dagegen erleiden bei längerem Aufbewahren erhebliche, schliesslich vollständige Zersetzung, eine Erscheinung, welche die Anwendung des Hydrazinhydrates in der Medizin so schwierig macht.

Welcher Art diese Zersetzung ist, und welche Zwischenprodukte dabei entstehen, kann erst durch demnächst zu unternehmende eingehende Untersuchungen festgestellt werden.

Indessen mögen schon einige vorläufige Resultate hier Platz finden:

Am 1. März 1892 wurden 2 Proben Hydrazinhydrat in wässriger Lösung, nachdem der Gehalt an Hydrazin durch Titriren mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure (Indicator Lackmus) festgestellt worden war, in kleine Glasröhrchen durch Zuschmelzen der Capillare eingeschlossen, so dass der Inhalt dem Wechsel der atmosphärischen Luft entzogen war. Diese Röhrchen wurden am 1. Juni 1892 und am 1. Juni 1893 wieder geöffnet und der Gehalt an Hydrazinhydrat wiederum bestimmt. (Die Röhren waren nach dem Versuch am 1. Juni 1892 sofort wieder zugeschmolzen worden.) Ein Jahr später, am 1. Juni 1893 zeigte sich nun, dass alles Hydrazin verschwunden war. Die Lösung reagirte schwach alkalisch. Es konnten durch das Nessler'sche Reagens nicht unerhebliche Mengen Ammoniak nachgewiesen werden.

In den Röhren zeigte sich kein Druck.

---

[1]) Ber. 15, 2789.

Probe I

am 1. März 1892:

1,8211 Grm. der Lösung erforderten 9,6 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,048 Grm. $N_2H_4H_2O$.

1,9391 Grm. erforderten 10,1 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,0505 Grm. $N_2H_4H_2O$.

am 1. Juni 1392:

1,3329 Grm. der Lösung verbrauchten 6,1 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure entsprechend 0,0305 Grm. $N_2H_4H_2O$.

0,8802 Grm. erforderten 4,2 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,021 Grm. $N_2H_4H_2O$.

am 1. Juni 1892 war kein Hydrazin mehr vorhanden.

Probe II

am 1. März 1892:

2,6560 Grm erforderten 49,9 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,2495 Grm. $N_2H_4H_2O$.

0,9383 Grm. erforderten 17,8 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0890 Grm. $N_2H_4H_2O$.

am 1. Juni 1892:

1,5818 Grm. erforderten 25,4 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,127 Grm. $N_2H_4H_2O$.

2,3448 Grm. erforderten 38,6 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; entsprechend 0,193 Grm. $N_2H_4H_2O$.

am 1. Juni 1893: Spuren von Hydrazin vorhanden.

Gehalt in Proc. an $N_2H_4H_2O$:

	am 1. März 1892:	am 1. Juni 1892:	am 1. Juni 1893:
I.	2,64	2,29	—
	2,60	2,38	—
II.	9,39	8,03	Spuren
	9,49	8,23	Spuren.

In nicht völlig verschlossenen Gefässen geht die Zersetzung bedeutend schneller vor sich.

So zeigte z. B. eine Probe, welche in einem mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Glasgefässe aufbewahrt wurde,

am 7. März 1892 einen Gehalt an N_2H_4, H_2O von 27,3 %,

am 1. Juni 1892 nur noch 17,8 %.

Eine grössere Menge verdünnten Hydrazinhydrates, welches bereits längere Zeit in gut verschlossenem Glasgefässe aufbewahrt worden war, wurde in Bezug auf etwa entstandene Zersetzungsprodukte untersucht.

Es wurde aus einer Portion zunächst das Hydrazin durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Benzaldehyd

und viermaliges Waschen mit Aether entfernt. Die rückständige wässrige Lösung enthielt nur Ammonsulfat, aber kein Hydroxylaminsalz.

Eine zweite Portion wurde mit Salzsäure stark angesäuert und zur Trockne verdampft. Die erhaltene Salzmasse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen.

In dem Auszug liess sich kein Hydroxylaminchlorid nachweisen.

Vorerst kann also nur constatirt werden, dass sich bei der Zersetzung des Hydrazinhydrates Ammoniak, aber kein Hydroxylamin zu bilden scheint, und dass ferner nie eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Den engeren Zusammenhang dieser Reaction aufzuklären, muss ferneren Untersuchungen überlassen bleiben. Dieselbe entspricht wohl kaum der Gleichung:

$$N_2H_5 . OH = NH_2 . OH + NH_3.$$

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Metalloxyde und Metallsalzlösungen.

Hydrazinhydrat wirkt auf viele Oxyde ausserordentlich stark reducirend. So ist z. B. die Einwirkung von concentr. Hydrazinhydrat auf Chromtrioxyd eine äusserst heftige, explosionsartige, In ähnlicher Weise tritt Explosion ein, wenn man Hydrazinhydrat auf Quecksilberoxyd tropft. Bei sämmtlichen Reductionserscheinungen findet Stickstoffentwicklung statt, jedoch wird in manchen Fällen nicht sämmtlicher Stickstoff frei, sondern es entsteht nebenbei etwas Ammoniak.

Näher untersucht wurde die Einwirkung von concentrirtem Hydrazinhydrat auf Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd.

In dem durch Abrauchen von Molybdäntrioxyd mit Hydrazinhydrat erhaltenen Produkte wurde der Sauerstoffgehalt als Differenz bestimmt, indem eine bestimmte Menge des Körpers durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Molybdän übergeführt wurde. Die Reaction von Hydrazinhydrat auf das Trioxyd ist eine sehr heftige, so dass manchmal der Inhalt aus dem Tiegel herausgeschleudert wird. Nach zweimaligem Behandeln mit Hydrazinhydrat, und Trocknen durch schwaches Erhitzen im Kohlensäurestrom ist das Produkt

ein constantes. Die Analyse ergab, dass das Molybdäntrioxyd unter diesen Verhältnissen nur zu Dioxyd reducirt wird.

0,1504 Grm. des durch Behandeln mit Hydrazinhydrat erhaltenen Körpers ergaben bei der Reduction im Wasserstoffstrom 0,1123 Grm. Mo, entsprechend 0,0381 Grm. O.

Berechnet für MoO_2:	Gefunden:
25,00 Mo	25,23 % Mo.

Die angesäuerte Lösung eines molybdänsauren Salzes wird durch Zusatz von Hydrazinsalz intensiv blau. In alkalischer Lösung erscheint vor und neben der Ausscheidung eines braunen Niederschlages (Sesquioxyd) ebenfalls eine Blaufärbung.

Wolframtrioxyd wird dagegen durch Abrauchen mit concentrirtem Hydrazinhydrat nicht erheblich verändert. Das erhaltene Produkt ist tief indigblau. Die Zusammensetzung wurde dadurch bestimmt, dass eine gewogene Menge des Produktes durch Glühen an der Luft in Wolframtrioxyd zurückgeführt wurde. Die Analysen ergaben, dass die Produkte in Bezug auf ihre Zusammensetzung differirten, und kaum weniger Sauerstoff enthielten, als vor dem Behandeln mit Hydrazinhydrat. In 3 Bestimmungen wurden je 0,54%, 0,34%, 0,9% O weniger gefunden, als die Rechnung für WO_3 verlangt (20,8%). Es war also nur unwesentliche Reduction eingetreten.

Lösungen chromsaurer Salze werden durch Hydrazinhydrat reducirt, ein Ueberschuss des letzteren fällt grünes Chromhydroxyd. Ebenso fällt aus Chromsulfatlösung auf Zusatz von Hydrazinhydrat sofort ein graugrüner Niederschlag aus.

Eisenoxydsalze werden schnell zu den betreffenden Oxydulverbindungen reducirt, indessen ist die Reaction keine glatt verlaufende, so dass sie nicht zur indirecten quantitativen Bestimmung des Hydrazins verwandt werden kann. Ein Ueberschuss von Hydrazinhydrat fällt aus Eisensalzlösungen grüne, bis grünschwarze Niederschläge von Oxydulhydrat, Oxydoxydulhydrat etc.

Aus Manganosalzen fällt Hydrazinhydrat braunes Hydroxydul. Uebermangansaure Salze werden zu Manganosalzen reducirt, ein Ueberschuss von Hydrazinhydrat fällt braunes Oxydulhydrat. Auch diese Reaction verläuft nicht glatt, so

dass sie nicht zur Bestimmung des Hydrazins mittelst Permanganat verwandt werden kann.

Aus Lösungen der Magnesiumsalze fällt Magnesiumhydroxyd aus, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. War vor der Fällung phosphorsaures Natrium zugefügt worden, so erhält man einen weissen, schleimigen Niederschlag, welcher der phosphorsauren Ammoniakmagnesia entspricht. Von letzterer unterscheidet er sich in unangenehmer Weise dadurch, dass er auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wird und sehr schlecht abzufiltriren und auszuwaschen ist.

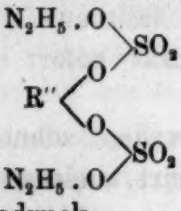
Eine Reihe von weiteren Reductions- und Fällungserscheinungen sind früher schon beschrieben worden.[1])

Erwähnt mag noch werden, dass wir die Empfindlichkeit der Reduction einer sauren Goldchloridlösung durch Hydrazin quantitativ festgestellt haben.

0,1 Grm. Hydrazinsulfat wurden in 1 Lit. Wasser gelöst. Von dieser Lösung genügte 1 Ccm. um mit Goldchlorid noch eine deutliche Reaction (Farbenumschlag von gelb in farblos) hervorzubringen. Da nun in 1 Ccm. 0,0000246 Grm. N_2H_4 enthalten waren, ist die durch Goldchlorid mit Sicherheit noch nachweisbare Menge N_2H_4 kleiner als $^1/_{40000}$ Grm.

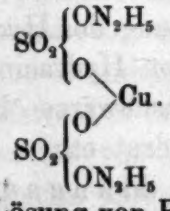
Doppelsulfate des Diammoniums.

Die nachbeschriebenen Doppelsulfate des Diammoniums sind nach der allgemeinen Formel $R''SO_4(N_2H_5)_2SO_4$ zusammengesetzt. R'' kann Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd sein. Die Constitution der Salze findet in der allgemeinen Formel



einen verständlichen Ausdruck.

Diammonium-Kupfersulfat,



Dieses Salz entsteht auf Zusatz einer Lösung von Hydrazinsulfat zu einer nicht allzu verdünnten Lösung von Kupfer-

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 36, 43.

sulfat als hellblauer Niederschlag, welcher sich bei grösserer Verdünnung erst nach längerem Stehen abscheidet.

Der schwer lösliche Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildet er ein leuchtend hellblaues, sehr feines Pulver, dessen Theilchen unter dem Mikroskope als gut ausgebildete, schiefe Prismen oder Täfelchen erscheinen.

Diammonium-Kupfersulfat wird durch concentrirte Salpetersäure schnell unter Gasentwicklung zerstört. Ebenso wirkt concentrirte erhitzte Schwefelsäure. In Ammoniak löst sich das Salz unter stürmischer Gasentwicklung mit blauer Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet, aber wieder hervortritt, wenn die Lösung der Luft ausgesetzt bleibt. Im trocknen Röhrchen erhitzt, zerfällt die Verbindung unter Entwicklung von schwefliger Säure, Wasser, Stickstoff, Abscheidung von Schwefel, und es hinterbleibt als Rückstand Cu_2O. Natronlauge zersetzt die Verbindung unter Gasentwicklung. Der Rückstand ist grünlichbraun. Die ammoniakalische Lösung giebt, zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, einen ausserordentlich glänzenden Kupferspiegel.

Diammonium-Kupfersulfat wurde unter den verschiedensten Bedingungen erhalten. Sowohl aus nicht angesäuerten, als aus stark sauren Lösungen, ebenso aus verdünnten, wie aus concentrirten Lösungen dargestellte Präparate zeigten die gleiche Zusammensetzung.

Die Kupferbestimmungen wurden durch Abglühen der Substanz im Platintiegel und längeres gelindes Glühen an der Luft ausgeführt.

Der Stickstoffgehalt wurde durch Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd volumetrisch ermittelt. Es ist nothwendig, hierbei eine lange Schicht Kupfer vorzulegen, da man leicht zu wenig Stickstoff erhält.

Zur Analyse wurden drei verschiedene Präparate, exsiccatortrocken, verwandt. 1 und 2 waren aus verdünnten Lösungen erhalten, davon 2 mit, 1 ohne Säurezusatz. 3 wurde aus concentrirter Lösung ohne Säurezusatz gefällt.

1. 0,3224 Grm. gaben geglüht 0,0803 Grm. CuO; entsprechend 0,06410 Grm. Cu.

0,2852 Grm. gaben, durch Ammoniak in Lösung gebracht, an-

gesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,4151 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,057009 Grm. S.

0,1880 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 748 Mm. 27,4 Ccm. N; entsprechend 0,03229 Grm. N.

0,8437 Grm., mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,2486 Grm. H_2O; entsprechend 0,02762 Grm. H.

2. 0,2099 Grm. gaben geglüht 0,0519 Grm. CuO; entsprechend 0,0414 Grm. Cu.

3. 0,2802 Grm. gaben geglüht 0,0702 Grm. CuO; entsprechend 0,5604 Grm. Cu.

	Berechnet für $CuSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden: 1.	2.	3.
Cu	63,3	19,70 Cu	19,88 Cu	19,73 Cu	20,00 % Cu
N_4	56	17,43 N	17,20 % N	—	—
S_2	64	19,92 S	19,99 „ S	—	—
H_{10}	10	3,12 H	3,28 „ H	—	—
O_8	128	39,83 O	39,65 „ O	—	—
M	321,3	100,00	100,00 %	—	—

Das Salz ist bei 100° beständig: 0,3120 Grm. wogen nach 10stündigem Erhitzen auf 100° 0,3106 Grm. Gewichtsverlust 0,40 %.

Um die Löslichkeit des Salzes festzustellen, wurde eine überschüssige Menge unter destillirtem Wasser bei öfteren Umschütteln etwa 5 Wochen lang stehen gelassen. Die gesättigte Lösung erschien schwach bläulich und reagirte neutral.

21,3645 Grm. gesättigter Lösung von 10° gaben eingedampft und schwach geglüht 0,0046 Grm. CuO, entsprechend 0,0186 Grm. $(N_2H_5)_2SO_4$, $CuSO_4$. Es bedarf also 1 Theil Diammonium-Kupfersulfat 1148 Theile Wasser von 10° zur Lösung.

Gewinnung von Hydrazinsulfat als Kupferdiammoniumsulfat.

Die Schwerlöslichkeit des Diammonium-Kupfersulfats lässt sich sehr vortheilhaft zur Abscheidung von Hydrazinsulfat, z. B. aus unreinen Laugen, benutzen.

Bei der Darstellung des Hydrazinsulfates nach Curtius und Jay[1]) erhält man eine Rohlauge als Endprodukt, welche neben Hydrazinsulfat im Wesentlichen Natriumsulfat und Eisenoxydsulfat enthält. Curtius und Jay[2]) scheiden aus diesem Gemisch das Hydrazin ab, indem sie es durch Schütteln mit Benzaldehyd in Benzalazin überführen und dieses durch Er-

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 28.

[2]) D.R.P. Nr. 58751 von 1891 Kl. 12 u. D.R.P. Nr. 47600 von 1888.

hitzen mit Wasser und Säure wieder in Hydrazinsalz und Benzaldehyd spalten.

Nach dem von Thiele[1]) angegebenen Darstellungsverfahren gelangt man zuletzt zu einer Lauge, welche neben Hydrazinsulfat viel Natriumsulfat enthält. Hier wird das Salz durch einfaches Umkrystallisiren gereinigt.

Das erste Verfahren (Abscheidung als Benzalazin) hat den ausserordentlichen Vortheil, vollständig quantitativ zu sein, indessen ist das zur Abscheidung erforderliche Schütteln mühsam und zeitraubend. Bei dem zweiten Verfahren bleiben geringe Mengen Hydrazinsulfat in den Mutterlaugen zurück. Gut bewährt hat sich, sowohl in Bezug auf Ausbeute, als auf bequemes Arbeiten folgendes auf die Schwerlöslichkeit des Kupferdoppelsalzes gegründetes Verfahren.

Die hydrazinhaltige Lauge, welche zweckmässiger Weise nicht zu verdünnt sein soll, wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol versetzt. Nach zehnstündigem Stehen hat sich alles Hydrazinsulfat als krystallinisches Doppelsalz abgesetzt.

Die Fällung kann auch in heisser Lösung vorgenommen werden. Auf 100 Grm. Hydrazinsulfat $N_2H_6SO_4$ wendet man 120 Grm. krystallisirten Kupfervitriol an. Ein Ueberschuss des letzteren scheint ein schnelleres Ausfallen des Niederschlages zu bewirken. Ebenso bewirkt Gegenwart von Natriumsulfat eine fast quantitative Abscheidung des Salzes. Anwesenheit von Eisensalzen beeinflusst weder die Menge noch die Beschaffenheit des Niederschlages. Nach der Ausfällung blieben in einem Liter Mutterlauge nur 0,7 bis 0,8 Grm. Hydrazinsulfat zurück.

Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in nicht zuviel heissem Wasser suspendirt, und in diese Flüssigkeit solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich in dem Niederschlage keine blauen, unzersetzten Körnchen mehr wahrnehmen lassen. Die noch heisse Lösung wird schnell abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter zweimal mit H_2S-haltigem Wasser gewaschen. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Hydrazinsulfat zum grössten Theil ab. Der

[1]) D.R.P. Nr. 59241 von 1891, Kl. 12.

Rest wird durch Verdampfen der Mutterlauge, welche vollständig frei von fremden Substanzen ist, zur Trockne gewonnen.

10 Grm. Hydrazinsulfat, mit 14 Grm. Kupfersulfat gefällt, gaben 12,1 Grm. Doppelsalz; berechnet 12,3 Grm.

4,2 Grm. Doppelsalz, auf oben angegebene Weise zersetzt, gaben 3,2 Grm. Hydrazinsulfat; berechnet 3,4 Grm.

Diammonium-Nickelsulfat, $SO_2\begin{cases}ON_2H_5\\O\end{cases}\!\!>Ni\cdot\;\;SO_2\begin{cases}O\\ON_2H_5\end{cases}$

Dieses Salz entsteht, wenn man die nicht zu stark verdünnten Lösungen der Componenten zusammenbringt, als feiner, apfelgrüner Niederschlag. Es ist in Wasser, auch in siedendem, schwer löslich.

Nach dem Trocknen erscheint es weisslich-grün, und besteht aus sehr feinen, mikroskopischen Prismen. In Salpetersäure löst es sich unter Gasentwicklung mit gelber Farbe, in Salzsäure, auch in concentrirter, ist es unlöslich. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgenommen. Beim Erhitzen fällt ein rother Körper aus, welcher in Wasser unlöslich ist; von Schwefelsäure wird derselbe unter Abscheidung von kleinen Krystallen von Hydrazinsulfat gelöst. Dieser Körper ist das nachher zu beschreibende Nickelsulfat-Diamid $NiSO_4 . 3N_2H_4$.

Im trocknen Röhrchen erhitzt, zerfällt Diammonium-Nickelsulfat unter Entwicklung von schwefliger Säure und Stickstoff. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von wasserfreiem Nickelsulfat und Nickeloxydul.

1. 0,1889 Grm. gaben, mit conc. H_2SO_4 abgeraucht, 0,0916 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,03486 Grm. Ni.

0,3181 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 755 Mm. 47 Ccm. N; entsprechend 0,0470 Grm. N.

0,4135 Grm. gaben, mit Ammoniak in Lösung gebracht, angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,6082 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,08355 Grm. S.

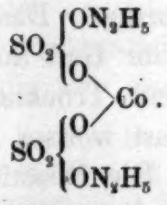
0,4356 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1320 Grm. H_2O; entsprechend 0,01466 H.

2. 0,2289 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,1109 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,04221 Grm. Ni.

	Berechnet für $NiSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden: 1.	2.
Ni	59	18,61 Ni	18,45 Ni	18,44 % Ni
N_4	56	17,66 N	17,80 % N	—
S_2	64	20,19 S	20,20 „ S	—
H_{10}	10	3,17 H	3,37 „ H	—
O_8	128	40,37 O	40,18 „ O	—
M	317	100,00	100,00 %	—.

22,1985 Grm. der bei 18° gesättigten Lösung enthielten 0,0394 Grm. $NiSO_4$. Es löst sich also ein Theil Diammoniumnickelsulfat in 275,5 Theilen Wasser von 18°. Das Salz ist bei 100° beständig.

Diammonium-Kobaltsulfat,



Schön rosenrothes Salz in mikroskopischen Krystallen. Entsteht sofort als Niederschlag beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen vou Hydrazinsulfat und Cobaltsulfat. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz allmählich ab. Gegen Reagentien verhält es sich fast wie das Nickelsalz. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, von Ammoniak unter geringer Gasentwicklung gelöst; die Lösung ist prächtig dunkelroth und lässt beim Kochen einen rothen Niederschlag fallen, welcher Cobaltsulfat-Diamid, $CoSO_4, 3N_2H_4$ sein dürfte.

0,2246 Grm. gaben, mit H_2SO_4 wiederholt abgeraucht, 0,1102 Grm. $CoSO_4$; entsprechend 0,04177 Grm. Co.

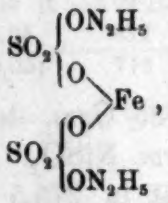
0,2015 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 755 Mm. 30,0 Ccm. N; entsprechend 0,03639 Grm. N.

0,3747 Grm. gaben, mit Ammoniak behandelt, angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,5574 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,07655 Grm. S.

0,3028 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,0927 Grm. H_2O; entsprechend 0,0103 Grm. H.

	Berechnet für $CoSO_4(N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden:
Co	59	18,63 Co	18,60 % Co
N_4	56	17,66 N	17,94 „ N
S_2	64	20,19 S	20,43 „ S
H_{10}	10	3,15 H	3,40 „ H
O_8	128	40,37 O	39,63 „ O
M	317	100,00	100,00 %.

22,4417 Grm. bei 12° gesättigter Lösung hinterliessen bei vorsichtigem Eindampfen 0,0733 Grm. Doppelsalz. Es löst sich also 1 Theil Diammonium-Cobaltsulfat in 305,16 Theilen Wasser von 12°.

Diammonium-Ferrosulfat, 

entsteht als feiner, krystallinischer Niederschlag, wenn man concentrirte Lösungen von Eisenvitriol und Hydrazinsulfat zusammenbringt. Das Salz ähnelt in Bezug auf seine Beständigkeit an der Luft auffallend dem entsprechenden Ammonsalze. Nach dem Trocknen bildet das Diammoniumferrosulfat ein feines, fast weisses Pnlver mit einem geringen gelbgrünlichen Schein. Die Reactionen des Salzes entsprechen denen seiner Componenten vollständig. Von Ammoniak wird es nicht gelöst, sondern zersetzt; es entsteht ein grünlich-schwarzer Rückstand, wohl von Eisenoxydulhydrat.

0,2740 Grm. gaben, nach Oxydation mit HNO_3 geglüht, 0,0695 Grm. Fe_2O_3; entsprechend 0,04865 Grm. Fe.

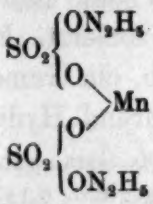
0,2258 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 755 Mm. 33,4 Ccm. N; entsprechend 0,04025 Grm. N.

0,6378 Grm. gaben, mit Ammoniak zersetzt, angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,9476 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,13014 Grm. S.

0,8306 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2485 Grm. H_2O; entsprechend 0,02761 Grm. H.

	Berechnet für $FeSO_4(N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden:
Fe	56	17,83 Fe	17,79 % Fe
N_4	56	17,83 N	17,82 „ N
S_2	64	20,38 S	20,31 „ S
H_{10}	10	3,20 H	3,32 „ H
O_8	128	40,76 O	40,76 „ O
M	314	100,00	100,00 % .

21,0202 Grm. bei 12° gesättigter Lösung enthielten 0,0329 Grm. Fe_2O_3; entsprechend 0,06436 Grm. Doppelsalz. 1 Theil Diammoniumferrosulfat löst sich also in 324,9 Theilen Wasser von 12°.

Diammonium-Manganosulfat, 

Dieses Salz ist dem Eisensalze sehr ähnlich. Auch die Art der Darstellung ist die gleiche. Nur ist zu beachten, dass es bedeutend löslicher ist, als das vorige, und man infolge dessen übermässiges Auswaschen vermeiden muss. Aus demselben Grunde scheidet sich Diammonium-Manganosulfat auch erst bei stärkerem Eindampfen der gemischten Lösungen ab. Diammonium-Manganosulfat ist nach dem Trocknen ein weisses, krystallinisches Pulver mit sehr schwachem, röthlichem Schimmer, welches noch bei 100° an der Luft beständig ist. Die Reactionen entsprechen der Zusammensetzung.

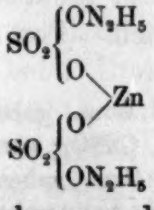
0,3131 Grm. gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, dann mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,0880 Grm. MnS; entsprechend 0,05563 Grm. Mn.

0,2521 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 760 Mm. 39,6 Ccm. N; entsprechend 0,04508 Grm. N.

0,6294 Grm. gaben, mit Ammoniak behandelt, angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,9449 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,12977 Grm. S.

	Berechnet für $MnSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden:
Mn	55	17,58 Mn	17,77 % Mn
N_4	56	17,89 N	17,88 „ N
S_2	64	20,44 S	20,62 „ S.

12,0552 Grm. bei 18° gesättigter Lösung gaben 0,0549 Grm. MnS; entsprechend 0,19752 Grm. Doppelsalz. 1 Theil Mangano-Diammoniumsulfat löst sich also in 60,0 Theilen Wasser von 18°.

Diammonium-Zinksulfat, 

Weisses, krystallinisches Pulver, welches aus den concentrirten gemischten Lösungen der Componenten ausfällt. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Ammoniak. Von concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt, ebenso von heisser concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung in Ammoniak ist farblos, und lässt beim Erhitzen

einen weissen Körper ausfallen. Durch starke Verdünnung wird sie zersetzt. Es scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, ein Gemenge von Zinkhydroxyd mit basischem Zinksalz, während Hydrazinsulfat in Lösung bleibt.

0,4790 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,1452 Grm. ZnS; entsprechend 0,09754 Grm. Zn.

0,1934 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 Mm. und 7° 27,6 Ccm. N; entsprechend 0,03326 Grm. N.

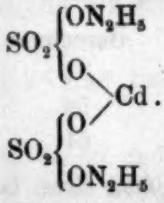
0,4298 Grm. gaben, in Ammoniak gelöst, mit HCl angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,6235 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,08563 Grm. S.

0,5521 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1696 Grm. H_2O; entsprechend 0,0184 Grm. H.

	Berechnet für $ZnSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden:
Zn	65,5	20,25	20,36 %
N_4	56	17,32	17,19 „
S_2	64	19,78	19,92 „
H_{10}	10	3,09	3,14 „
O_8	128	39,56	39,39 „
M	323,5	100,00	100,00 %.

21,0171 Grm. bei 12° gesättigter Lösung enthielten 0,1131 Grm des Doppelsalzes. Ein Theil Diammonium-Zinksulfat bedarf zur Lösung 184,8 Theile Wasser von 12°.

Diammonium-Cadmiumsulfat,



Dieses Salz ist dem Zinksalze in jeder Beziehung ausserordentlich ähnlich, und entsteht in derselben Weise wie jenes. Es ist weiss, beständig und in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen.

0,2742 Grm. gaben, mit Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, 0,1539 Grm. $CdSO_4$; entsprechend 0,0829 Grm. Cd.

0,3638 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 17° 47,2 Ccm. N; entsprechend 0,05477 Grm. N.

0,5745 Grm. gaben, in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure angesäuert und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,7224 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,09921 Grm. S.

	Berechnet für $CdSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$:		Gefunden:
Cd	112,1	30,29 Cd	30,23 % Cd
N_4	56	15,13 N	15,06 „ N
S_2	64	17,30 S	17,27 „ S.

22,8709 Grm. bei 12° gesättigter Lösung des Salzes enthielten 0,1124 Grm. desselben. Also bedarf 1 Theil Diammonium-Cadmiumsulfat zur Lösung 202,5 Theile Wasser von 12°.

Löslichkeit der Diammoniumdoppelsalze $R''SO_4(N_2H_5)_2SO_4$.

Formel	1 Theil bedarf zur Lösung Theile Wasser	bei der Temp. von
$CuSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	1148	10°
$FeSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	325	12°
$CoSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	305	12°
$NiSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	275	18°
$CdSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	202	12°
$ZnSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	185	12°
$MnSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$	60	18°

Weitere Doppelsulfate scheint das Hydrazinsulfat nicht einzugehen. Versuche verschiedenster Art, ähnliche Salze mit Ag_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ und den Sulfaten der Alkalien zu erhalten, führten stets zu einem negativen Resultat. Auch mit den Sulfaten der seltenen Erden (Versuche wurden mit Cerosulfat angestellt) scheint das Hydrazinsulfat keine Doppelsalze zu bilden.

Doppelchloride des Diammoniums, $R''Cl_2, (N_2H_5)Cl$ und $R''Cl_2, 2(N_2H_5)Cl$.

Die Darstellung der Doppelchloride des Diammoniums ist nicht so einfach, wie diejenige der Doppelsulfate. Es liegt dies einerseits daran, dass diese Salze in Wasser meist sehr leicht löslich sind, theils daran, dass sich unter fast denselben Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzte Salze bilden. Es geht dies Verhalten soweit, dass beim Umkrystallisiren manchmal ein Salz in das andere übergeht. Infolge dessen war es z. B. nicht möglich, eine exacte Methode zur Darstellung, resp. Trennung der beiden Salze $SnCl_2, N_2H_5Cl$ und $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$ aufzufinden.

Dargestellt und untersucht wurden die Doppelchloride:

$$\frac{HgCl_2}{2N_2H_5Cl}, \quad \frac{CdCl_2}{2N_2H_5Cl} + 4H_2O, \quad \frac{CdCl_2}{N_2H_5Cl}, \quad \frac{ZnCl_2}{2N_2H_5Cl},$$

$$\frac{ZnCl_2}{N_2H_5Cl}, \quad \frac{SnCl_2}{2N_2H_5Cl} \text{ und } \frac{SnCl_2}{N_2H_5Cl}.$$

Die meisten dieser Salze scheiden sich gut krystallisirt aus Wasser (Hg, Cd) oder aus Alkohol (Hg, Zn, Sn) aus und zeigen einen scharfen Schmelzpunkt.

Bei Gegenwart von übermässig viel Salzsäure, z. B. beim Eindampfen sehr saurer Lösungen, entsteht zunächst nicht ein Doppelsalz, sondern es scheidet sich eine Krystallisation des in concentrirter Salzsäure unlöslichen Diammoniumbichlorids ab, welches sich bei Verdünnung wieder löst. Diese verdünnte Lösung giebt dann bei weiterem Eindampfen das Doppelsalz. Bei den aus Alkohol umzukrystallisirenden Doppelchloriden dampft man fast bis zur Trockne ein.

Zweifach-Diammonium-Mercurichlorid, $HgCl_2, 2N_2H_5Cl$.

Quecksilberoxydsalze werden in saurer Lösung nicht von Diammoniumchlorid reducirt. Lässt man eine Lösung von 2 Mol. Diammoniumbichlorid und 1 Mol. Quecksilberchlorid zusammen langsam an der Luft verdunsten, so erhält man das gut krystallisirte Doppelsalz in bis zu 2 Cm. langen, sechsseitigen Säulen, welche an der Luft schnell matt und undurchsichtig werden, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Dieselben schmelzen bei 178° unzersetzt und enthalten kein Krystallwasser.

Einfacher erhält man das Salz, wenn man 2,1 Grm. Hydrazinbichlorid mit 3 Grm. Quecksilberchlorid in Wasser löst, mit wenig Salzsäure versetzt und fast bis zur Trockne verdampft. Die erstarrte Krystallmasse wird möglichst fein zerrieben und zweimal mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen, um das überschüssige Quecksilberchlorid zu entfernen. Alsdann wird die Salzmasse abgesaugt und in ziemlich viel heissem Alkohol gelöst. Die Lösung setzt beim Erkalten grosse, schneeweisse, zu Büscheln gruppirte Blätter ab. Eine einmalige derartige Behandlung genügt, um das Salz vollständig rein zu erhalten.

Diammoniummercurichlorid ist leicht löslich in Wasser, in heissem Alkohol löslicher, als in kaltem. Durch Salpetersäure wird es unter Gasentwicklung zerstört. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge tritt sofort Gasentwicklung

unter Schwarzfärbung und Reduction zu metallischem Quecksilber ein.

1. Aus Alkohol krystallisirt. Schmelzp. 178°.

0,4016 Grm. gaben, mit H_2S gefällt, 0,2296 Grm. HgS; entsprechend 0,1979 Grm. Hg.

0,1782 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 751 Mm. und 20° 21,9 Ccm. N; entsprechend 0,02463 Grm. N.

0,1929 Grm. gaben, aus salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2699 Grm. AgCl; entsprechend 0,06676 Grm. Cl.

0,5277 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1157 Grm. H_2O; entsprechend 0,01286 Grm. H.

2. Aus Wasser krystallisirt. Schmelzp. 178°.

0,3279 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 768 Mm. und 19° 37,8 Ccm. N; entsprechend 0,04345 Grm. N.

Diammoniummercurichlorid ist bei 100° unverändert. 0,0492 Grm. exsiccatortrockne Substanz wogen, nach 6stündigem Erhitzen auf 100°, 0,0491 Grm.

	Berechnet für $HgCl_2, 2N_2H_5Cl$:		Gefunden: 1.	2.
Hg	200	49,02 Hg	49,26 % Hg	—
N_4	56	13,73 N	13,89 „ N	13,40 % N
H_{10}	10	2,45 H	2,44 „ H	—
Cl_4	142	34,80 Cl	34,61 „ Cl	—
M	408	100,00	100,20 %	—.

Wahrscheinlich existiren ausser dem Salz $HgCl_2, 2N_2H_5Cl$ noch andere Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Diammonium, jedoch ist es nicht gelungen, dieselben festzuhalten, da sie nur als Zwischenprodukte auftreten. So geht z. B., wenn man eine Quecksilberchlorid und Hydrazinchlorid enthaltende Lösung mit Ammoniak versetzt, der Reduction die Fällung eines gelblichen Niederschlages voraus, welcher sich sehr schnell grau färbt und nicht zu isoliren ist. Wahrscheinlich ist dieser gelbe Niederschlag eine Diamidverbindung des Quecksilberchlorides, welche schnell unter Gasentwicklung zu Calomel und dann weiter zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Einige Proben dieses Niederschlages wurden möglichst schnell abfiltrirt und mit Alkohol und Aether getrocknet. Dieselben wurden trotzdem bald grau und enthielten Diammoniumchlorid in wechselnden Mengen. In einer Probe wurden 5% N, in einer zweiten 5,5% N gefunden. Aus Quecksilberoxydulnitratlösung fällt Hydrazinbichlorid kein Oxydul-Doppelsalz, sondern Calomel.

Diammonium-Cadmiumchloride, $CdCl_2, N_2H_5Cl$ und $CdCl_2, 2N_2H_5Cl + 4H_2O$.

Diese Salze sind, obgleich sie sich äusserlich sehr gut unterscheiden, doch schwer getrennt zu erhalten. Beide krystallisiren aus wässriger Lösung. Am leichtesten erhält man das Salz $CdCl_2, N_2H_5Cl$.

Einfach-Diammonium-Cadmiumchlorid, $CdCl_2, N_2H_5Cl$, krystallisirt in glashellen, dünnen, bis zu 2 Cm. langen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Man erhält es, wenn man eine Lösung von 1 Mol. Cadmiumchlorid mit 1 Mol. Hydrazinbichlorid ziemlich stark eindampft und nicht allzu langsam auskrystallisiren lässt.

In vielen Fällen ist die erhaltene Krystallmasse durch das Salz $CdCl_2, 2N_2H_5Cl + 4H_2O$ verunreinigt, welches in derben Prismen krystallisirt. Eine reine Krystallisation erhält man stets, wenn man zunächst theilweise auskrystallisiren lässt und die abgegossene Mutterlauge unter dem Exsiccator zur weiteren Krystallisation bringt. Es liegt dieses vielleicht daran, dass das Salz $2N_2H_5Cl, CdCl_2 + 4H_2O$ schwerer löslich ist als das andere. Das ausschliessliche Entstehen der Doppelverbindung mit 1 Mol. Diammoniumchlorid lässt sich nicht dadurch erreichen, dass man einen Ueberschuss von Cadmiumchlorid anwendet, ebenso wenig, wie man bei einem Ueberschuss von Hydrazinchlorid mit Sicherheit auf das Entstehen des anderen Salzes rechnen darf.

Einfach-Diammonium-Cadmiumchlorid krystallisirt in zarten Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind und bei 250° noch nicht schmelzen. In Ammoniak löst sich das Salz ohne Gasentwicklung. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure, bis fast zur Neutralisation zugesetzt, eine weisse Diamidverbindung, deren später noch gedacht werden wird. Die Krystalle müssen schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und in gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrt werden, da sie an der Luft und im Exsiccator schnell zerfallen. Indessen zeigen sie, bei 100° getrocknet, keine Veränderung in der Zusammensetzung.

Eine merkwürdige Erscheinung wurde mehrfach bei der

Krystallisation des Salzes beobachtet. Nachdem aus einer, wie oben beschrieben, erhaltenen Lösung in ganz normaler Weise lange, nadelförmige Krystalle des Salzes $N_2H_5Cl,CdCl_2$ sich abgesetzt hatten, wurden dieselben längere Zeit unter der Mutterlauge stehen gelassen. Allmählich verschwanden nun die Nadeln, während gleichzeitig kleine, derbe, prismatische Krystalle des Salzes $2N_2H_5Cl, CdCl_2 + 4H_2O$ sich ausschieden. Schliesslich war, nach etwa 2 Tagen, die ganze Krystallisation des ersteren Salzes verschwunden und in die des letzteren übergegangen.

0,2594 Grm. gaben, mit H_2SO_4 wiederholt abgeraucht, 0,2136 Grm. $CdSO_4$; entsprechend 0,11506 Grm. Cd.

0,1410 Grm. gaben, aus angesäuerter Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2394 Grm. AgCl; entsprechend 0,05922 Grm. Cl.

0,1926 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 752 Mm. und 20° 18,8 Ccm. N; entsprechend 0,02127 Grm. N.

	Berechnet für $CdCl_2, N_2H_5Cl$:		Gefunden:
Cd	112,1	44,55 Cd	44,36 % Cd
N_2	28	11,13 N	11,05 „ N
Cl_3	106,5	42,33 Cl	42,00 „ Cl.

Zweifach-Diammonium-Cadmiumchlorid, $CdCl_2, 2N_2H_5Cl + 4H_2O$.

Dieses Salz entsteht, wie schon erwähnt, neben und aus dem soeben beschriebenen. Manchmal krystallisirt es unmittelbar aus einer ziemlich stark eingedampften Lösung, welche 1 Mol. Cadmiumchlorid auf 2 Mol. Hydrazinbichlorid enthält. Sicher entsteht das Salz bei längerem Stehen der ausgeschiedenen Krystalle unter der Mutterlauge.

Zweifach-Diammonium-Cadmiumchlorid bildet derbe, kurze, schief abgeschnittene Prismen. Die Krystalle müssen möglichst schnell zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit, getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt werden, da sie an der Luft oder im Exsiccator schnell unter Verlust des Krystallwassers verwittern. Das Salz ist im Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und wird von Ammoniak ohne Gasentwicklung aufgenommen. Auf Zusatz von Salzsäure, oder durch Erhitzen fällt aus dieser Lösung eine unlösliche weisse Diamidverbindung $CdCl_2, 2N_2H_4 + H_2O$ aus.

1. 0,3599 Grm. gaben, wiederholt mit H_2SO_4 abgeraucht und schwach erhitzt, 0,1918 Grm. $CdSO_4$; entsprechend 0,10305 Grm. Cd.

0,1815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 21° 23,2 Ccm. N; entsprechend 0,02641 Grm. N.

0,3480 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,5069 Grm. AgCl; entsprechend 0,1254 Grm. Cl.

2. 0,2575 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,1385 Grm. $CdSO_4$; entsprechend 0,07461 Grm. Cd.

0,3438 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 Mm. und 20° 44,4 Ccm. N; entsprechend 0,5045 Grm. N.

	Berechnet für $CdCl_2, 2N_2H_5Cl + 4H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
Cd	112,1	28,59 Cd	28,63 % Cd	28,97 % Cd
N_4	56	14,28 N	14,54 „ N	14,56 „ N
Cl_4	142	36,22 Cl	36,04 „ Cl	—.

Ein Versuch, den Gehalt an Krystallwasser durch Trocknen bei 100° zu ermitteln, ergab, dass das Salz bei 100° nicht beständig ist, sondern langsam an Gewicht abnimmt, wahrscheinlich durch Verlust an Salzsäure.

0,2876 Grm. hatten nach 3tägigem Trocknen bei 100° 19,29 % an Gewicht verloren, während für 4 Mol. Krystallwasser ein Gewichtsverlust von 18,36 % berechnet ist.

Diammonium-Zinkchloride, $ZnCl_2, 2N_2H_5Cl$ und $ZnCl_2, N_2H_5Cl$.

Analog dem Cadmiumchlorid geht das Zinkchlorid mit dem Diammoniummonochlorid die beiden obigen Doppelverbindungen ein. Von diesen beiden Salzen erhält man am leichtesten das

Zweifach-Diammonium-Zinkchlorid, $ZnCl_2, 2N_2H_5Cl$.

Die Darstellung dieses Salzes in analysenreinem Zustand ist eine sehr mühsame, da dasselbe in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, an der Luft zerfliesst, und im Exsiccator Salzsäure verliert, wahrscheinlich unter Bildung eines basischen Chlorides. In grossen, schönen Krystallen erhält man es, wenn eine wässrige Lösung, welche 2 Mol. Hydrazinbichlorid auf 1 Mol. Zinkchlorid enthält, bis zu starker Concentration eingedampft wird und die syrupähnliche Masse erstarrt. Das Produkt wird zerrieben, mit absolutem Alkohol mehrmals gewaschen, und mit wenig heissem Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten wird zunächst die Lösung milchig trübe, und

setzt dann grosse, glänzend weisse, bis zu 2 Cm. lange, flache Nadeln ab. Wenn man versucht, dieselben aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, geht nur ein Theil in Lösung. Der Rückstand löst sich nicht, oder nur schwer in siedendem Alkohol. Er bildet unter dem Alkohol schmelzende, grosse, ölige Tropfen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es gelingt selten, eine Krystallisation aus Alkohol zu erhalten, welche nicht kleine Mengen dieser Tröpfchen enthält.

Zweifach-Diammonium-Zinkchlorid bildet zerbrechliche, weisse Nadeln vom Schmelzp. 135°, welche an der Luft schnell zerfliessen, und im Exsiccator Salzsäure zu verlieren scheinen, und zwar ohne dass der Gehalt an Zink oder Diamid geändert wird. Es bleibt also nur die Vermuthung übrig, dass an der Luft das Salz sich langsam in ein basisches Salz umwandelt. In sämmtlichen Präparaten wurde dem entsprechend zu wenig Chlor gefunden.

Der Gedanke, dass das Analysenresultat vielleicht durch die Anwesenheit von Diammoniumchlorid beeinflusst werde, lag nicht fern; die Untersuchung ergab indessen, dass selbst eine concentrirte Lösung von Diammoniumchlorid nur Spuren von Chlorsilber zu lösen im Stande ist, dass also so verdünnte Lösungen, wie sie bei der Analyse in Betracht kommen, auf die Abscheidung des Chlorsilbers keinen Einfluss ausüben dürften. Des stets differirenden Chlorgehaltes wegen wurde die Untersuchung an einer grösseren Zahl von verschieden dargestellten Präparaten ausgeführt.

1. 0,1962 Grm. gaben, mit H_2SO_4 behandelt, dann mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,0704 Grm. ZnS; entsprechend 0,06748 Grm. Zn.
   0,2108 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,4317 Grm. AgCl; entsprechend 0,10679 Grm. Cl.

2. 0,1741 Grm. gaben, mit H_2SO_4 behandelt, dann mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,0621 Grm. ZnS; entsprechend 0,0418 Grm. Zn.
   0,0986 Grm. erforderten titrirt 14 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Ag-Lösung; entsprechend 0,0497 Grm. Cl.

3. 0,2158 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,4347 Grm. AgCl; entsprechend 0,10754 Grm. Cl.

4. 0,1410 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2879 Grm. AgCl; entsprechend 0,0712 Grm. Cl.

5. 0,3219 Grm. gaben, mit H_2SO_4 behandelt, dann mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,1143 Grm. ZnS; entsprechend 0,0768 Grm. Zn.

0,2992 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,6207 Grm. AgCl; entsprechend 0,1535 Grm. Cl.

0,1864 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 Mm. und 1° 30,8 Ccm. N; entsprechend 0,0382 Grm. N.

	Berechnet für $ZnCl_2, 2N_2H_5Cl$:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
Zn	65,5	23,95 Zn	24,10	24,00	—	—	23,88 % Zn
N_4	56	20,48 N	—	—	—	—	20,49 „ N
Cl	142	51,98 Cl	50,66	50,40	49,83	50,51	51,42 „ Cl.

Es wurden noch eine ganze Reihe weiterer Analysen von auf verschiedene Art gewonnenen Präparaten ausgeführt, welche indesssen alle zu ähnlichen Ergebnissen führten. So z. B. lieferte auch ein ausgezeichnet krystallisirtes Produkt nach mehrfachem Umkrystallisiren 23,92% Zn; 19,90% N; 50,33% Cl. Es kann also dieser Mindergehalt an Chlor nicht in einer etwaigen Verunreinigung des Materials begründet sein.

Zweifach-Diammonium-Zinkchlorid ist leicht löslich in Wasser, in heissem Alkohol leicht löslicher, als in kaltem, leicht löslich in Ammoniak. Aus letzterer Lösung fällt eine weisse, in Wasser unlösliche Diamidverbindung, wahrscheinlich $ZnCl_2, 2N_2H_4$, aus, wenn man durch Kochen oder Zusatz von Salzsäure den Ueberschuss von Ammoniak entfernt.

Einfach-Diammonium-Zinkchlorid, $ZnCl_2, N_2H_5Cl$.

Dieses Salz wurde einmal in grossen, sechsseitigen Prismen bei langsamem Verdunsten einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid (1 Mol.) und Diammoniumchlorid (1 Mol.) erhalten. Die Krystalle sind sehr wenig fest und stark hygroskopisch, so dass sie nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit werden können. Sie schmelzen unscharf bei 180°—185°. Bei der Analyse zeigte sich dieselbe Erscheinung wie bei dem vorigen Salze; es wurde erheblich zu wenig Chlor gefunden.

0,2476 Grm. gaben, mit H_2SO_4 behandelt und mit Schwefel im H-Strom geglüht, 0,11700 Grm. ZnS; entsprechend 0,0786 Grm. Zn.

0,3882 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 Mm. und 2° 43,3 Ccm. N; entsprechend 0,05292 Grm. N.

0,4546 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,9404 Grm. AgCl; entsprechend 0,23264 Grm. Cl.

0,5563 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 1,1486 Grm. AgCl; entsprechend 0,2835 Grm. Cl.

	Berechnet für $ZnCl_2, N_2H_5Cl$:		Gefunden:	
Zn	65,5	31,78 Zn	31,74 % Zn	
N_2	28	13,69 N	13,63 „ N	
Cl_3	106,5	52,08 Cl	51,17 Cl	51,07 % Cl.

Diammonium-Zinnchlorüre, $SnCl_2, N_2H_5Cl$ und $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$.

Diese beiden Salze, von denen das erstere vorzüglich krystallisirt, sind sehr schwer zu trennen. Leicht darzustellen ist das

Einfach-Diammonium-Zinnchlorür, $SnCl_2, N_2H_5Cl$.

Schmelzp. 105°.

Man dampft eine wässrige Lösung, welche die beiden Componenten in berechneter Menge enthält, stark ein, und lässt den Syrup erstarren. Die krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser löst, wird zerrieben, mit absolutem Alkohol behandelt, um etwa überschüssiges Zinnchlorür zu entfernen, und dann aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich sofort eine Krystallisation von schneeweissen, perlmutterglänzenden, grossen Blättern aus, welche meist zu Büscheln gruppirt sind. Dieselben sind nicht hygroskopisch, lösen sich aber leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Beim Umkrystallisiren des Salzes scheiden sich in ähnlicher Weise, wie beim Umkrystallisiren des Zinkdoppelchlorides, ölige Tropfen ab, welche unter heissem Alkohol schmelzen und erkaltet krystallinische Structur besitzen. Diese Tropfen, welche in Alkohol schwer löslich sind, stellen das Salz $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$ dar. Der Umstand, dass das im Uebrigen prächtig krystallisirende Einfach-Diammonium-Zinnchlorid beim Umkrystallisiren zum Theil in die zweifache Verbindung $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$ übergeht, macht es unmöglich, durch einfaches Umkrystallisiren ein analysenreines Produkt herzustellen.

Den besten Aufschluss über die Reinheit des Salzes bietet der Schmelzpunkt. Die zuerst erhaltenen Präparate zeigten den Schmelzp. 98°, so dass wohl angenommen werden durfte, dass es sich um ein Salz von constanter Zusammensetzung handelte. So wurden vier verschiedene, auf oben beschriebene Art gewonnene Präparate untersucht, welche übereinstimmend den Schmelzp. 98° hatten. Die Analyse ergab jedoch nur annähernd den geforderten Gehalt an Stickstoff.

Berechnet für $N_2H_5Cl, SnCl_2$: 10,80% N.
Gefunden: 11,52% N; 11,98% N; 12,17% N; 12,15% N.

Es ging hieraus hervor, dass das Salz noch nicht vollständig rein war.

Eine Portion des durch Eindampfen und Krystallisirenlassen aus wässriger Lösung gewonnenen Rohproduktes wurde, nachdem durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol etwa überschüssiges Zinnchlorür entfernt worden war, mit warmem, dann mit heissem Alkohol fractionirt ausgezogen, und die so erhaltenen Krystallisationen getrennt untersucht. Dieses Verfahren führte zum Ziel.

Fraction I. Das Rohprodukt wird mit wenig mässig warmem, absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung der Krystallisation überlassen. Schneeweisse, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzp. 105° = Einfach-Diammonium-Zinnchlorür.

Fraction II. Der Rückstand von I mit siedendem Alkohol ausgezogen. Reichliche Krystallisation gut ausgebildeter Blättchen vom Schmelzp. 98°.

Fraction III. Genau wie II ausgeführt. Geringe Krystallisation vom Schmelzp. 98°.

Fraction IV. Rückstand ölige, unter Alkohol schmelzende Tropfen, welche fast unlöslich in Alkohol sind, und beim Erkalten erstarren. Dieselben wurden wiederholt mit Alkohol gewaschen, dann erstarren gelassen, und schnell getrocknet. Schmelzp. 55°—60° (unscharf.) = Zweifach-Diammonium-Zinnchlorür.

Die Analyse (wir mussten uns auf Stickstoffbestimmungen beschränken, da nur sehr wenig von dem reinen Material, Schmelzp. 105°, resp. Schmelzp. 55°—60° vorlag) ergab nun, dass das aus Fraction I erhaltene Salz die Zusammensetzung $SnCl_2, N_2H_5Cl$ hatte, während dem aus IV erhaltenen Produkte die Formel $2N_2H_5Cl, SnCl_2$ zukommt. Das Produkt II und III ist demnach als durch zweifaches Salz, $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$, verunreinigtes Einfach-Diammonium-Zinnchlorür, $SnCl_2, N_2H_5Cl$, zu betrachten.

0,1161 Grm. aus Fraction I, Schmelzp. 105°, gaben, mit CuO verbrannt, bei 763 Mm. und 11° 11 Ccm. N; entsprechend 0,013168 Grm. N.

	Berechnet auf $N_2H_5Cl, SnCl_2$:		Gefunden:
N_2	28	10,88 N	11,34% N.

Fraction II., Schmelzp. 98°, enthielt bereits 12,16% N.

Zweifach-Diammonium-Zinnchlorür,
$SnCl_2, 2N_2H_5Cl$. Schmelzp. 55°—60°.

Farblose, in absolutem Alkohol wenig lösliche, stark hygroskopische Krystalle.

0,1631 Grm. aus Fraction IV gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 Mm. und 15° 24,5 Ccm. N; entsprechend 0,02877 Grm. N.

	Berechnet für $SnCl_2, 2N_2H_5Cl$:		Gefunden:
N_4	56	17,18 N	17,64 % N.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Diammoniumchlorid ausser den beschriebenen Doppelsalzen und dem bereits von Thiele[1]) beschriebenen Platinsalz, $2N_2H_5Cl, PtCl_4$, noch weitere Doppelchloride bildet. Dargestellt wurde ausser den erwähnten ein Doppelsalz mit Eisenchlorür, welches dadurch interessant ist, dass es schneeweiss und, abgesehen von seiner grossen Neigung zu zerfliessen, an der Luft beständig ist. In Alkohol ist es unlöslich, und die wässrige Lösung nimmt an der Luft Sauerstoff auf. Ein Doppelsalz mit Manganchlorür scheint ebenfalls zu existiren, jedoch zeigten die erhaltenen Produkte keine constante Zusammensetzung, so dass dieselben wahrscheinlich Gemenge je zweier verschiedener Salze darstellen.

Diamid-Doppelsalze.

Diammonium-Kupfersulfat, $CuSO_4, (N_2H_5)_2SO_4$, löst sich leicht in wässrigem Ammoniak unter stürmischer Gasentwicklung zu einer blauen Flüssigkeit. Erwärmt wird diese Lösung unter weiterer Gasentwicklung farblos und bei längerem Stehen an der Luft wieder blau. Es handelt sich also ohne Zweifel um eine Reductions- und darauf folgende Oxydationserscheinung.

Durch das Ammoniak wird zunächst das Doppelsalz gespalten unter Bildung von Kupferoxydsulfat-Ammoniak:

$$(N_2H_5)_2SO_4, CuSO_4 + 4NH_3 = (N_2H_5)_2SO_4 + CuSO_4, 4NH_3.$$

Es entsteht kein Hydrazinhydrat, weil Ammoniak nicht fähig zu sein scheint, dasselbe aus seinen Salzen frei zu

---

[1]) Ann. chem. 270, 33.

machen. Das entstandene neutrale Hydrazinsulfat wirkt nun reducirend auf das Kupferoxydsulfat-Ammoniak; es entsteht farbloses Kupferoxydulsulfat-Ammoniak und Stickstoff nach folgender Gleichung:

$$8(N_2H_5)_2SO_4 + 8CuSO_4, 4NH_3 = 2N_2 + 4Cu_2SO_4, 4NH_3 + SO_4H_2 + 7(N_2H_5)_2SO_4.$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich, werden zur Reduction von 2 Mol. Kupferoxydsalz zu Oxydulsalz nur 1 Mol. Wasserstoff verbraucht. Da nun in dem Doppelsalz zwei N_2H_4-Gruppen, also acht oxydirbare Wasserstoffatome vorhanden sind, so wird zu dieser Reduction nur $^1/_8$ des oxydirbaren Wasserstoffes verbraucht, und dementsprechend muss auch nur $^1/_8$ des Gesammtstickstoffs des Doppelsalzes frei werden. Das Experiment bestätigte die Richtigkeit der oben angeführten Reactionsgleichung.

Es wurde in zwei Versuchen die Menge des bei der Reduction auftretenden Stickstoffs volumetrisch bestimmt in dem bereits von Curtius und Jay[1]) beschriebenen Apparate zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes auf nassem Wege in Diazokörpern und Hydrazinen.

1. 0,3252 Grm. gaben, bei 760 Mm. und 17° mit Ammoniak zersetzt, 5,2 Ccm. N; entsprechend 0,006032 Grm. N.

2. 0,2708 Grm. gaben, mit Ammoniak zersetzt, 5,4 Ccm. N bei 755 Mm. und 15°; entsprechend 0,00628 Grm. N.

	Berechnet für $\frac{CuSO_4, (N_2H_5)_2SO_4}{8}$:	Gefunden:	
		1.	2.
$\frac{N}{2} = 7$	2,18 N	1,85 N	2,32 % N.

Der Gesammtstickstoffgehalt des Diammonium-Kupfersulfates entspricht 17,45 %.

Für die Richtigkeit obiger Gleichung spricht ferner der Umstand, dass bei der Zersetzung kein freies Hydrazinhydrat auftritt, wie es wohl erwartet werden könnte. Wäre dieses nämlich der Fall, so müsste auf Zusatz von Ammoniak sofort Reduction zu Metall eintreten. Thatsächlich tritt diese aber nur ein, wenn man der ammoniakalischen Lösung des Doppelsalzes einige Tropfen Natronlauge zusetzt und dann erwärmt. Das Natronhydrat setzt sofort Hydrazinhydrat in Freiheit,

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 418.

und dieses bewirkt nun die Ausscheidung von metallischem Kupfer in Form eines glänzenden Spiegels.

Merkwürdiger Weise lösen sich nicht alle beschriebenen Doppelsalze in Ammoniak unter Stickstoffentwicklung auf.

Die Salze des Eisens, Mangans, Quecksilbers, Zinns und Kupfers werden durch Ammoniak in der für das Kupfer ausführlich beschriebenen oder ähnlichen Weise zersetzt. Anders aber verhielten sich die Salze von Ni, Co, Zn und Cd. Dieselben lösen sich in Ammoniakflüssigkeit ohne Gasentwicklung und beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks fallen unlösliche Verbindungen aus von der Zusammensetzung:

$NiSO_4, 3N_2H_4$,	$ZnCl_2, 2N_2H_4$,
$ZnSO_4, 2N_2H_4$,	$CdCl_2, 2N_2H_4 + H_2O$.

Die Salze entsprechen, wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, Ammoniakderivaten derselben Elemente, und zwar ist stets N_2H_4 gleich $2NH_3$. So ist z. B. das Diamidsalz $NiSO_4, 3N_2H_4$ analog dem Ammoniaksalz $NiSO_4, 6NH_3$ constituirt.

Dieselben Diamidsalze erhält man unmittelbar durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Lösungen der betreffenden Metallsalze.

Alle diese Verbindungen fallen mehr oder weniger durch Metallhydroxyde verunreinigt aus und lassen sich, da sie in Wasser unlöslich sind, durch Umkrystallisiren nicht weiter reinigen. Die Analysen ergaben daher auch nur angenäherte Resultate, aus denen die Zusammensetzung der Verbindungen aber mit Sicherheit zu entnehmen ist.

In verdünnter Schwefelsäure lösen sich die Verbindungen unter Abscheidung von Diammoniumsulfat. Die Zink- und Cadmiumverbindungen werden von wässrigem Ammoniak leicht aufgenommen.

Nickelsulfatdiamid, $NiSO_4, 3N_2H_4$,

fällt aus einer Nickelsulfatlösung auf Zusatz von Hydrazinhydrat als hellrothvioletter Niederschlag aus, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst.

Getrocknet bildet das Salz ein krystallinisches, hellrosa bis rothviolettes Pulver.

1. Erhalten durch Fällung von $NiSO_4$ mit Hydrazinhydrat.

0,1545 Grm. gaben, durch Abrauchen mit H_2SO_4, 0,0955 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,03635 Grm. Ni.

0,2461 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1120 Grm. H_2O; entsprechend 0,01244 Grm. H.

0,0925 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 771 Mm. 23,6 Ccm. N; entsprechend 0,02753 Grm. N.

2. Erhalten durch Zersetzung von $NiSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$ mit Ammoniak, lufttrocken.

0,1642 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0974 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,03707 Grm. Ni.

0,0995 Grm. gaben, in HCl gelöst und heiss mit $BaCl_2$ gefällt, 0,0860 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,0118 Grm. S.

3. Erhalten durch Zersetzung von $NiSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$ mit Ammoniak, exsiccatortrocken.

0,3115 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,1856 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,0706 Grm. Ni.

0,1852 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,0958 Grm. H_2O; entsprechend 0,01064 Grm. H.

4. Erhalten durch Zersetzung von $NiSO_4$, $(N_2H_5)_2SO_4$ mit Ammoniak, bei 100° getrocknet.

0,0837 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0512 Grm. $NiSO_4$; entsprechend 0,0195 Grm. Ni.

0,2296 Grm. gaben, in salzsaurer Lösung mit $BaCl_2$ heiss gefällt, 0,2066 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,02857 Grm. S.

0,1415 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 765 Mm. und 10° 37,4 Ccm. N; entsprechend 0,04509 Grm. N.

5. Erhalten durch Zersetzung von $NiSO_4(N_2H_5)_2SO_4$ mit Ammoniak, bei 100° getrocknet.

0,1752 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 Mm. und 14° 46,8 Ccm. N; entsprechend 0,05521 Grm. N.

	Berechnet für $NiSO_4, 3N_2H_4$:		Gefunden: 1.	2.	5.
Ni	59	23,50 Ni	23,52	23,28 % Ni	—
S	32	12,75 S	—	12,36 „ S	—
N_6	84	33,46 N	29,76	31,86	31,45 % N
H_{12}	12	4,78 H	5,06 H %	—	—.

	Berechnet für $NiSO_4, 3N_2H_4 + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden: 2.	3.
Ni	59	22,69 Ni	22,58	22,68 % Ni
S	32	12,30 S	11,87 % S	—
H_{13}	13	5,00 H	—	5,75 „ H.

Zinksulfat-Diamid, $ZnSO_4, 2N_2H_4$,

entsteht als weisser, krystallinischer Niederschlag nach beiden oben beschriebenen Methoden. Die Verbindung ist in Ammoniak ohne Gasentwicklung löslich.

	Berechnet für $ZnSO_4, 2N_2H_4$:		Gefunden:
Zn	65,5	29,04 Zn	28,52 % Zn
S	32	14,20 S	14,64 „ S.

Cobaltsulfat-Diamid, $CoSO_4, 3N_2H_4$ (?).

Aus einer Lösung von Cobaltsulfat fällt Hydrazinhydrat einen fleischfarbenen Niederschlag, der sich im Ueberschuss nicht löst. Denselben Niederschlag erhält man durch Zersetzung des Salzes $(N_2H_5)_2SO_4CoSO_4$ mit Ammoniak. Die Verbindung scheint weniger beständig zu sein, als das Nickelsalz. Sie wurde noch nicht analysirt.

Zinkchlorid-Diamid, $ZnCl_2, 2N_2H_4$,

wird nach beiden Methoden als weisser Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist, und stets erheblich durch Hydroxyd verunreinigt ist.

	Berechnet für $ZnCl_2, 2N_2H_4$:		Gefunden:
Zn	65,5	32,66 Zn	33,87 % Zn
N_4	56	27,93 N	26,55 „ N
H_8	8	3,99 H	4,02 „ H.

Cadmiumchlorid-Diamid, $CdCl_2, 2N_2H_4 + H_2O$.

Weisser, unlöslicher Niederschlag, nach beiden Methoden zu erhalten. Leicht löslich in Ammoniak.

	Berechnet für $CdCl_2, 2N_2H_4 + H_2O$:		Gefunden:
Cl_2	71	26,79 Cl	26,10 % Cl
N_4	56	21,13 N	21,74 „ N.

Die Untersuchung dieser interessanten Diamidsalze wird fortgesetzt.

Analogie in der Zusammensetzung zwischen den Doppelsalzen des Diammoniums und Diamids, und den Ammoniumsalzen und Ammoniakverbindungen.

	Diammoniumsalze	Ammoniumsalze
Sulfate	Diammonium-Kupfersulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $CuSO_4$	Ammonium-Kupfersulfat $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, $6H_2O$
	„ Cobaltsulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $CoSO_4$	„ Cobaltsulfat $(NH_4)_2SO_4$, $CoSO_4$, $6H_2O$
	„ Nickelsulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $NiSO_4$	„ Nickelsulfat $(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4$, $6H_2O$
	„ Ferrosulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $FeSO_4$	„ Ferrosulfat $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, $6H_2O$
	„ Mangansulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $MnSO_4$	„ Mangansulfat $(NH_4)_2SO_4$, $MnSO_4$, $6H_2O$
	„ Zinksulfat $(N_2H_6)SO_4$, $ZnSO_4$	„ Zinksulfat $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4$, $6H_2O$
	„ Cadmiumsulfat $(N_2H_6)_2SO_4$, $CdSO_4$	„ Cadmiumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, $CdSO_4$, $6H_2O$
Chloride	Einfach-Diammonium-Zinkchlorid N_2H_6Cl, $ZnCl_2$	Einfach-Ammonium-Zinkchlorid NH_4Cl, $ZnCl_2$
	Zweifach- „ $(2N_2H_6Cl)$, $ZnCl_2$	Zweifach- „ $(2NH_4Cl)$, $ZnCl_2 + H_2O$
	Einfach-Diammonium-Cadmiumchlorid N_2H_6Cl, $CdCl_2$	Einfach-Ammonium-Cadmiumchlorid NH_4Cl, $CdCl_2$
	Zweifach- „ $(2N_2H_6Cl)$, $CdCl_2 + 4H_2O$	Zweifach- „ $(2NH_4Cl)$, $CdCl_2$
	Zweifach-Diammonium-Quecksilberchlorid $(2N_2H_6Cl)$, $HgCl_2$	Zweifach-Ammonium-Quecksilberchlorid —
	Einfach-Diammonium-Zinnchlorür N_2H_6Cl, $SnCl_2$	Einfach-Ammonium-Zinnchlorür —
	Zweifach- „ $(2N_2H_6Cl)$, $SnCl_2$	Zweifach- „ $(2NH_4Cl)$, $SnCl_2$
	Diamidverbindungen	**Ammoniakverbindungen**
Sulfate	Nickelsulfat-Diamid $NiSO_4$, $3N_2H_4$	Nickelsulfat-Ammoniak $NiSO_4$, $6NH_3$
	Zinksulfat-Diamid $ZnSO_4$, $2N_2H_4$	Zinksulfat-Ammoniak $ZnSO_4$, $4NH_3$
Chloride	Cadmiumchlorid-Diamid $CdCl_2$, $2N_2H_4 + H_2O$	Cadmiumchlorid-Ammoniak —
	Zinkchlorid-Diamid $ZnCl_2$, $2N_2H_4$	Zinkchlorid-Ammoniak $ZnCl_2$, $4NH_3$

Kiel, im Juli 1893.

Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

I.

In den von mir in diesem Journal vor Kurzem veröffentlichten Abhandlungen über die Einwirkung von nascirendem Brom auf einige Benzolderivate zeigte ich, in welcher Weise die primäre oder die alkylirte Amidogruppe auf den Ersatz von Wasserstoff durch Brom einwirkt. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

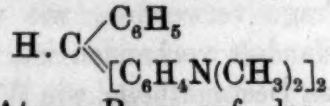
1. Die Amidogruppe bewirkt die Aufnahme von nascirendem Brom in die Ortho- und Parastellungen; ebenso verhält sich die monoalkylirte Amidogruppe.

2. Die dialkylirte Amidogruppe bewirkt nur die Aufnahme von Brom in die Para- und eine Orthostellung.

Dies gilt unter der Voraussetzung, dass nascirendes Brom angewendet wird, wobei so lange Kaliumbromat zur bromwasserstoffsauren Auflösung der betreffenden Base zugefügt wird, bis (nach ca. 1 Stunde) andauernde Bromreaction eintritt.

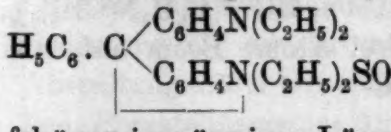
Wie zu erwarten war, liess sich diese Reaction auch zur Gehaltsbestimmung eines Theils der Triphenylmethanfarbstoffe, sowie auch der betreffenden Leukobasen verwenden. Zur Untersuchung kamen folgende Körper:

Tetramethyldiamidotriphenylmethan,



nimmt glatt zwei Atome Brom auf; das Bromid scheidet sich aus, sobald die Bromirung beendigt ist. Weiter zugeführtes Brom bewirkt Oxydation, wobei sich Grün bildet.

Malachitgrün G (Sulfat) oder Brillantgrün,



nimmt nach Zusatz von Schwefelsäure in wässriger Lösung eine gelbgrüne Färbung an, die

sich durch die Einwirkung des Broms nach und nach in Gelb verwandelt, wobei sich ein in Wasser unlösliches Bromid ausscheidet, das in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist und auf Zusatz von Natronlauge gelbroth wird. Aufgenommen werden zwei Atome Brom; die Endreaction ist gut erkennbar.

Leukanilin, $H.C\begin{cases} C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$, hat die Fähigkeit, fünf Atome Brom aufzunehmen; die Substitution erfolgt glatt. Das Bromid scheidet sich in grauvioletten Flocken aus. Allmählich findet Oxydation statt, wobei sich ein violetter Farbstoff bildet.

Parafuchsin, $C\begin{cases} [C_6H_4NH_2]_2 \\ C_6H_4NH_2Cl \end{cases} + 4H_2O$, nimmt merkwürdiger Weise nur fünf Atome Brom auf, so dass wohl angenommen werden darf, dass durch die eigenthümliche Bindung des einen Stickstoffatoms die Wirkung der einen Amidogruppe beschränkt ist. In welcher Weise dies für die Constitutionsfrage von Bedeutung sein kann, soll später gezeigt werden. Die Bromaufnahme erfolgt rasch; das violetter gefärbte Bromid scheidet sich direct aus. Auch ist die Endreaction gut erkennbar.

Fuchsin, $C\begin{cases} C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2Cl \end{cases} + 4H_2O$, nimmt entsprechend den beim Parafuchsin gemachten Erfahrungen nur vier Atome Brom auf. Hier lässt sich die Bromirungsmethode gut zur Entscheidung der Frage verwenden, wie viel Parafuchsin in einem Fuchsin des Handels vorhanden ist, vorausgesetzt, dass die Menge der anderen Bestandtheile, wie Wasser, anorganische Substanz u. s. w., bekannt ist. Besonders auch für den Blaubetrieb dürfte diese Methode der Gehaltsbestimmung von einiger Bedeutung sein.

Hexamethylparaleukanilin, $HC\equiv[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, nimmt den Erwartungen gemäss drei Atome Brom auf, und ist die Endreaction leicht erkennbar.

Krystallviolett=Chlorhydrat des Hexamethylpara-

rosanilins, $C\begin{cases}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2Cl\end{cases}$. Hier erfolgt die weitere Bromaufnahme, nachdem ein Atom Brom substituirt ist und der entstandene Körper sich ausgeschieden hat, sehr langsam. Schliesslich werden aber doch drei Atome Brom im Ganzen aufgenommen. Die röthliche Flüssigkeit färbt sich beim Behandeln mit Zinkstaub wieder blau und wird dann vollständig entfärbt. Das zum grössten Theile ausgeschiedene Bromprodukt hat nur noch schwach färbende Eigenschaften. Die Bromsubstitution scheint deshalb hier einen verhältnissmässig starken Einfluss auf den Farbstoffcharakter auszuüben

Methylgrün, $C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2Cl\end{cases}$, $CH_3Cl + ZnCl_2$, nimmt zwei Atome Brom glatt auf; die Endreaction ist gut erkennbar. Die Lösung färbt sich durch die Bromaufnahme gelb, und scheint der Farbstoffcharakter des Methylgrüns stark verändert zu sein. Erst durch Behandlung mit Zinkstaub tritt die grüne Farbe wieder auf, um dann vollständiger Entfärbung Platz zu machen. Da nur zwei Atome Brom aufgenommen werden, muss wohl angenommen werden, dass die Anlagerung von Chlormethyl an die dialkylirte Amidogruppe die Wirksamkeit derselben bezüglich der Bromsubstitution aufhebt.

Jodgrün, $C\begin{cases}C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2Cl\end{cases}$, $CH_3Cl + ZnCl_2$, das den Erwartungen gemäss nur ein Atom Brom aufnehmen könnte, verhält sich gegen das nascirende Brom nur wenig reactionsfähig, indem die Substitution nur sehr langsam erfolgt.

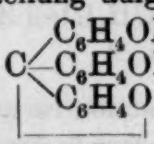
Ein gleiches Verhalten zeigten die phenylirten Derivate des Bromanilins.

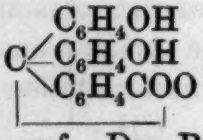
Auch ein Theil der sulfurirten Triphenylmethanfarbstoffe, wie Säurefuchsin, Säureviolett u. s. w., kam zur Untersuchung. Da aber hier die Stellung der Sulfogruppe von ziemlich grosser Bedeutung für die Bromaufnahme ist, da ferner leicht eine Abspaltung dieser Gruppen möglich ist, sobald sie sich in Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe befinden, und ausserdem

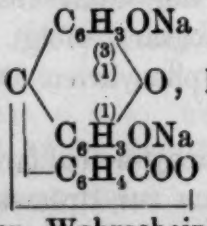
diese Substanzen als Handelswaare vielfach durch anorganische Salze verunreinigt sind, beschränke ich mich vorerst auf Obiges. Ich hoffe jedoch auch hierüber baldigst Mittheilung machen zu können.

II.

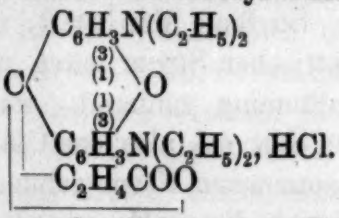
Hinsichtlich des Einflusses der Hydroxylgruppe auf die Bromsubstitution im Benzolkerne gilt ebenfalls der Satz, dass dieselbe den Eintritt von drei Atomen Brom in die Ortho- und Parastellungen begünstigt. Die alkylirte Hydroxylgruppe verhält sich, wie durch Bromirung des Anisols, $C_6H_5OCH_3$, nachgewiesen wurde, etwas anders; unter den von uns angewandten Bedingungen wird nur ein Atom Brom, und zwar in die Parastellung aufgenommen.

Aurin,  , kann der Theorie nach vier Atome Brom aufnehmen. Dies findet in der That statt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig verwandt, der dann entsprechend mit Wasser u. s. w. versetzt wurde. Die Aufnahme erfolgte glatt. Aus alkoholischer Lösung schied sich das Bromid als nicht krystallinische Masse aus.

Phenolphtaleïn,  , nimmt, wie zu erwarten war, vier Atome Brom auf. Das Bromid hat die charakteristische Eigenschaft des Phenolphtaleïns, durch Alkalien gefärbt zu werden, fast vollständig verloren; auch ist die entstehende Färbung, wie bekannt, violetter.

Das Uramin, also das Natron- oder Kalisalz des Fluoresceïns,  , kam nicht zur Untersuchung; doch nimmt es aller Wahrscheinlichkeit nach unter den von uns angewandten Bedingungen ebenfalls vier Atome Brom auf, was nach der Bildung des Eosins durch Bromiren des Fluoresceïns mit Recht vermuthet werden darf.

Die übrigen, hierher gehörigen Farbstoffe, wie Erythrosin, Phloxin, Rosa bengale u. s. w. sind schon halogensubstituirt und entbehren deshalb die Fähigkeit, noch Wasserstoff durch Brom ersetzen zu können.

Mehr zur ersten Klasse gehört noch das Rhodamin S, das Succineïn des Dimethyl- oder Aethylenamidophenols, Chlorhydrat,  Dieser Farbstoff nimmt jedoch nur ausserordentlich langsam Brom auf, wobei sich das Bromid direct abscheidet. Deshalb kann diese Reaction nicht zur Gehaltsbestimmung benutzt werden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass einige der oben erwähnten Bromide, wie das Tetrabromrosanilin und die Tetrabromrosolsäure, schon früher von Caro und Gräbe[1]) beschrieben worden sind. Auch wurde das Tetrabromphenolphtaleïn bereits von Baeyer[2]) dargestellt.

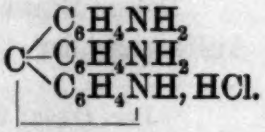
Obige Methode der Gehaltsbestimmung lässt sich auch bei einigen anderen Farbstoffgruppen verwenden, und sollen darüber in einer anderen Abhandlung demnächst Mittheilungen gemacht werden.

Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe;

von

W. Vaubel.

Bekanntlich sind es drei verschiedene Formeln, die hinsichtlich der Constitution des Fuchsins und seiner Derivate in Frage kommen, nämlich:

1. Die Formel von E. und O. Fischer, 

[1]) Ann. Chem. 179, 208. [2]) Das. 202, 168.

2. Die Formel von Nietzki,

$$(C_6H_4NH_2) = C = C_6H_4 = NH, HCl.$$

3. Die Formel von Rosenstiehl, $ClC(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH_2)$.

Gegen die letztere Formel sind in neuerer Zeit einige Einwände vorgebracht worden. So fand Miolati[1]), dass das salzsaure Pararosanilin den elektrischen Strom leitet, und dass die Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt, woraus er schloss, dass dasselbe ein wahres Salz sei, also das Chlor nicht in der von Rosenstiehl angenommenen Form gebunden sein könne. Dem gegenüber beruft sich dieser Forscher[2]) auf die Angabe Ostwald's, dass Amine Leiter seien. Nun leitet das gewöhnliche salzsaure Salz den elektrischen Strom schwach, die sauren Salze dagegen beträchtlich stärker und verhalten sich wie wahre Aminsalze. Deshalb glaubt Rosenstiehl annehmen zu dürfen, dass ein Chloratom andere Function besitze wie die übrigen.

Einen anderen Einwand gegen die Rosenstiehl'sche Auffassung der Fuchsinconstitution veröffentlichte E. Fischer[3]), welcher aus der Farblosigkeit des von ihm dargestellten Hydrocyanpararosanilins, $(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C{-}CN$, folgerte, dass das Fuchsin ebenfalls farblos sein müsse, falls es die von Rosenstiehl angenommene Constitution besässe. Ausserdem wird das Hydrocyanpararosanilin nicht durch Alkalien sofort zersetzt, während dies doch bei dem Fuchsin der Fall ist. Auch hatte E. Fischer darauf aufmerksam gemacht, dass die Addition von einem vierten Molekül Salzsäure (was Rosenstiehl gegen die Fischer'sche Formel anführte) wohl möglich sei, ohne dass man derselben irgend welche beweisende Kraft zuzuerkennen brauche, da ja das unter Wasserabspaltung sich bildende salzsaure Rosanilin gewissermassen eine ungesättigte Verbindung sei, und auch das Chinon die Fähigkeit besitze, 1 Mol. Salzsäure aufzunehmen.

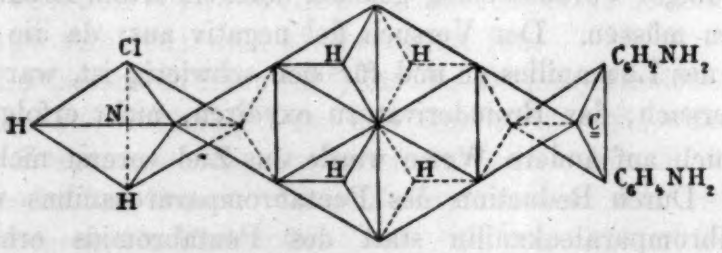
Diesen Einwänden gegenüber bleibt Rosenstiehl bei seiner Auffassung der Constitution des Fuchsins. Den letzten der

---

[1]) Ber. (1893) **26**, 1788.
[2]) Bull. [3] **9**, 847.
[3]) Ber. (1893) **26**, 2221.

Fischer'schen Einwürfe sucht er durch die Entgegnung abzuschwächen, dass das Chinon durch die Salzsäureaufnahme seine Eigenschaften als Chinon einbüsse, während das Fuchsin auch in seinen sauren Salzen Farbstoff bleibe.

Es sei mir nun gestattet, im Folgenden Einiges anzuführen, was nur durch eine der obigen Formeln eine befriedigende Erklärung findet. Bekanntlich übt die Amidogruppe ihren Einfluss dahin aus, dass sie nascirendes Brom in die Ortho- und Parastellungen zu versetzen bestrebt ist. Wie ich in der vorstehenden Arbeit zeigte, ist es dem Pararosanilin nur möglich, fünf Atome Brom aufzunehmen, während doch zu erwarten war, dass sechs aufgenommen würden. Es muss also eine der Amidogruppen in ihrer Fähigkeit in Betreff der Bromaufnahme beschränkt sein. Dafür giebt die Rosenstiehl'sche Formel keine Erklärung. Auch bei der von Nietzki lässt sich kein Grund finden, warum die NH, HCl-Gruppe gerade in dieser Weise beschränkt sein sollte. Man müsste erwarten, dass ihr die Fähigkeit des Einwirkens auf die Bromsubstitution völlig genommen sei, was ja am wahrscheinlichsten ist, oder dass trotzdem thatsächlich zwei Atome Brom aufgenommen werden müssten. Dies wird noch mehr einleuchten, wenn mir erlaubt ist, auch hier die von mir gegebene Benzolconfiguration zu verwenden.

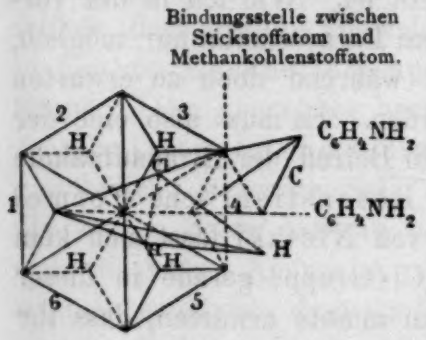


Aus der Figur erhellt deutlich, dass bei der gewöhnlich anzunehmenden Mittellage die Gruppe NH, HCl kaum auf die Bromsubstitution wirken kann. Und selbst bei einer Bewegung nach den orthoständigen Kohlenstoffatomen hin, müsste die Einwirkung auf beide gleichmässig stattfinden, es müssten also thatsächlich zwei Atome Brom substituirt werden.

Somit bleibt nur noch die Formel von E. und O. Fischer, und diese ist in der That geeignet, den Sachverhalt völlig klar

zu legen. Nach meiner Benzolconfiguration wäre dieselbe folgendermassen wiederzugeben. (Siehe untenstehende Figur.)

Wie aus der Figur mehr oder weniger klar ersichtlich, ist es dem Stickstoffatom leicht möglich, sich mit dem Methankohlenstoffatom zu binden. Allerdings ist durch eine derartige Verknüpfung den an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen die Möglichkeit genommen, auf die orthoständigen Wasserstoffatome einzuwirken. Somit bleibt nur ein Wasserstoffatom übrig, das durch seine Lage befähigt erscheint, durch Brom ersetzt werden zu können, und zwar ist dies das an C_5 gebundene Atom. Auf das an C_3 gebundene Wasserstoffatom vermag die Amidogruppe keine Wirkung zu äussern, da diesem das Chloratom am nächsten steht und den grössten Theil des verfügbaren Raums ausfüllen wird.



Zur Beantwortung der Frage, ob in der betreffenden Phenylamidogruppe das Brom thatsächlich in Metastellung zur Amidogruppe tritt, wurde das Hexabromparaleukanilin zu oxydiren versucht. Das zu erhaltende Hexabromparanosanilin hätte, obiger Voraussetzung gemäss, noch ein Atom Brom substituiren müssen. Der Versuch fiel negativ aus; da die Oxydation des Leukanilins an und für sich schwierig ist, war auch der Versuch, das Bromderivat zu oxydiren, nicht erfolgreich.

Auch auf andere Weise wurde das Ziel vorerst nicht erreicht. Durch Reduction des Pentabrompararosanilins wurde ein Dibromparaleukanilin statt des Pentabromids erhalten, welches den Erwartungen gemäss noch zwei Atome Brom, beide in Orthostellung zur Amidogruppe, hätte aufnehmen müssen. Die Bildung des Dibromids spricht wenigstens nicht gegen unsere Annahme, da wir voraussetzen dürfen, dass je ein Atom Brom aus jeder der Phenylgruppen genommen wurde, also auch das, von dem wir annehmen, dass es in Metastellung zur Amidogruppe eingetreten ist. Hätte es sich in Orthostellung befunden, so wäre kein Grund für die Abspaltung vorhanden, da ja in jedem der anderen Kerne je ein Atom

Brom in Orthostellung verblieb. Weitere Versuche sind im Gange.

Durch die obige Annahme des Aufbaues des Fuchsinmoleküls ist vielleicht auch eine Erklärung gegeben, warum die in der Metastellung zur Amidogruppe alkylirten Basen unter gewöhnlichen Umständen nicht zur Fuchsinbildung befähigt sind. Allerdings gelingt diese Umsetzung auf anderem Wege, wie dies von Nölting[1]) und Anderen nachgewiesen wurde. Durch die Alkylgruppe in Metastellung würde die Bindung zwischen Methankohlenstoffatom und dem Stickstoffatom immerhin erschwert sein.

Die Bindung zwischen Methankohlenstoffatom und Stickstoffatom lässt sich noch auf andere Weise ermöglichen. Jedoch würde uns diese Configuration kaum eine Aufklärung der obigen Verhältnisse bieten. Auch wären dazu einige Annahmen erforderlich, die die Symmetrie der Benzolconfiguration störten.

In Betreff der Farbstoffbildung der Triphenylmethanderivate sind nun durch Untersuchungen von E. und O. Fischer, Nölting, Rosenstiehl und verschiedenen anderen Forschern einige Resultate erhalten worden, die ich im Folgenden noch einmal kurz zusammenfassen will.

1. Die Amidoderivate des Triphenylmethans sind erst dann im Stande Farbstoffe zu bilden, wenn in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe subtituirend eingetreten ist.

So fanden O. Fischer[2]) für das Dimethylamidotriphenylmethan und Nölting[3]) für das Amidotriphenylmethan, dass diese Körper nach der Oxydation nur sehr schwache färbende Eigenschaften haben. Diese Substanzen sind also viel mehr Chromogene als Farbstoffe.

2. Die Einführung einer Amidogruppe in die Metastellung erhöht nur die Intensität, verändert aber nicht den Farbstoffcharakter, und müssen also die besonders wirksamen Amidogruppen die Parastellung einnehmen.

So ist das Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamido-

---

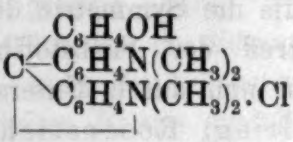
[1]) Mon. scient. (1892) **1**, 322 ff.
[2]) Ber. (1878) **11**, 952. [3]) A. a. O.

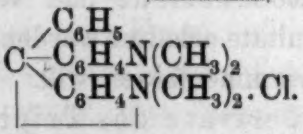
triphenylmethans grün gefärbt, während das des Tetramethyldiparamidomonometamidotriphenylmethans dieselbe Farbe zeigt.

3. „Wenn die Basicität einer der drei Amidogruppen durch Acetyliren oder durch Ueberführung in eine Ammoniumgruppe zerstört ist, ist die Wirkung dieser Gruppe im Wesentlichen aufgehoben.“ (Nölting.)

Die Berechtigung dieses Salzes zeigt das Beispiel des Acetyltetramethylpararosanilins, welches ebenfalls eine grüne Farbe zeigt, wie das Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, während das Tetramethyltriamidotriphenylmethan violett ist.

4. Nehmen andere Gruppen die Parastellung der Amidogruppe ein, so wird die Farbe des betreffenden Körpers dadurch nicht wesentlich verändert.

So zeigt die Verbindung  eine grüne

Farbe, wie auch das 

Auch in der Orthostellung ist z. B. die Hydroxylgruppe von kaum bemerkbarem Einflusse.

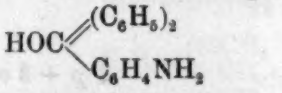
In welcher Weise nun andere Gruppen in den verschiedensten Stellungen auf den Farbstoffcharakter verändernd einwirken, bleibt einer später folgenden Erörterung überlassen. Vorerst sei es mir nur gestattet, auf einige innige Beziehungen aufmerksam zu machen, in denen Farbstoffcharakter und Basicität der Amidogruppen zu einander stehen.

Wie ich auch in der vorhergehenden Arbeit bemerkte, übt die primäre und die monoalkylirte Amidogruppe ihren Einfluss dahin aus, dass sie nascirendes Brom in die Ortho- und Parastellungen zu versetzen bestrebt ist, die dialkylirte dagegen in eine Ortho- und die Parastellung. Die acetylirte Amidogruppe bewirkt die Aufnahme in die Parastellung oder, falls diese besetzt ist, in eine Orthostellung. Wie das Beispiel des Methylgrüns zeigt, wirkt die noch an Halogenalkyl gebundene, dialkylirte Amidogruppe nicht mehr Brom substituirend.

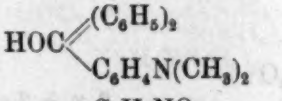
In der folgenden Zusammenstellung soll nun gezeigt werden, in welchem Zusammenhang die dadurch in Werthen ausdrückbare Basicität zum Farbstoffcharakter steht. Dabei mag wohl die Art des Alkyls u. s. w. noch von einigem, hier aber nicht hervorragend bemerkbarem Einflusse sein.

Die Triphenylmethanfarbstoffe sind nun im Folgenden derart angeordnet, dass zuerst die orangerothen, dann die grünen, blauen und violetten folgen. Die Bezeichnung $xp + yo$ bedeutet die Summe der substituirenden Wirkung der Amidogruppen auf Para- und Orthostellung, und ist zugleich das Maass der Basicität.

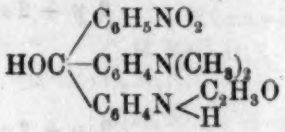
Orangeroth:



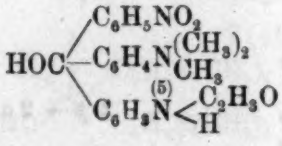
1 p + 2 o.



1 p + 1 o.

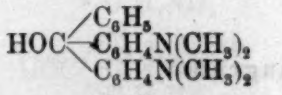


2 p + 1 o.

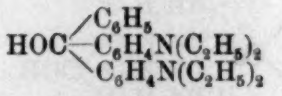


2 p + 1 o.

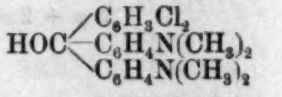
Grün:



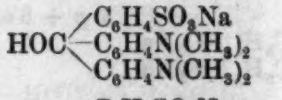
2 p + 2 o.



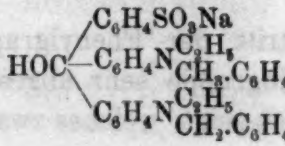
2 p + 2 o.



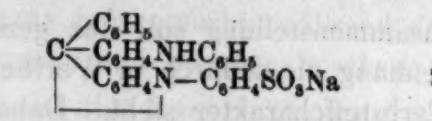
2 p + 2 o.



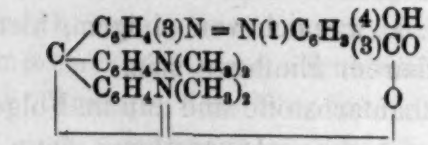
2 p + 2 o.



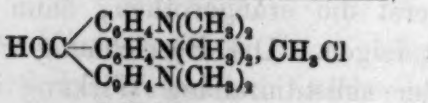
2 p + 2 o.



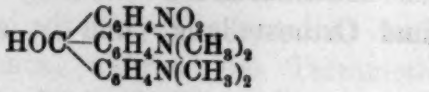
2 *p* + 3 *o*.



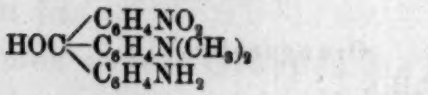
2 *p* + 2 *o*.



2 *p* + 2 *o*.

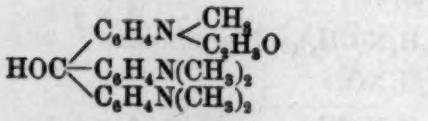


2 *p* + 2 *o*.

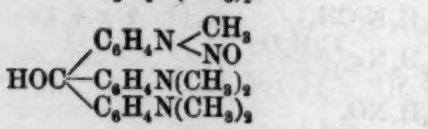


2 *p* + 3 *o*.

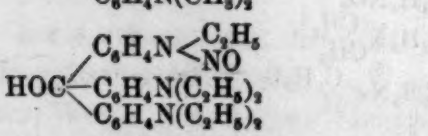
2 *p* + 3 *o*.



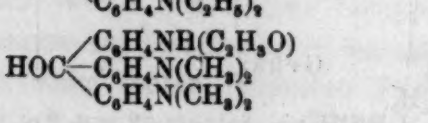
2 *p* + 2 *o*.



2 *p* + 2 *o*.

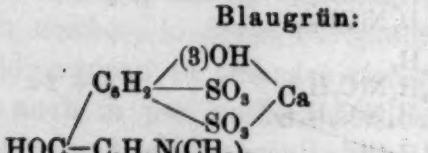


2 *p* + 2 *o*.

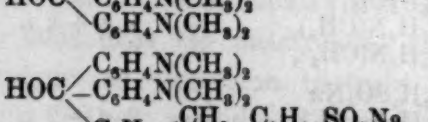


3 *p* + 2 *o*.

Blaugrün:



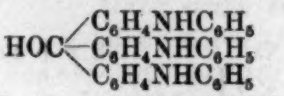
2 *p* + 2 *o*.

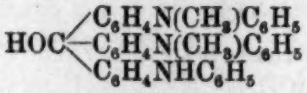


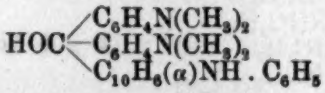
3 *p* + 3 *o*.

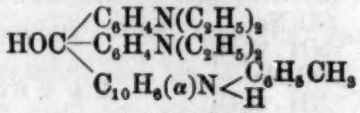
Blau. Durch den Eintritt der Phenylgruppe wird der basische Charakter der Amidogruppe sehr abgeschwächt, wie das Beispiel des Diphenylamins zeigt, welches zwar vier Atome

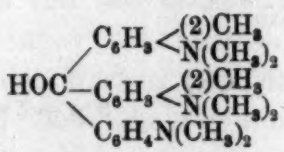
Brom aufnimmt, also in jeden Benzolkern zwei, aber doch so äusserst langsam, dass die Schätzung der Gruppe NHC_6H_5 auf 1 *p* + 1 *o* wohl anzuerkennen sein wird.


3 *p* + 3 *o*.

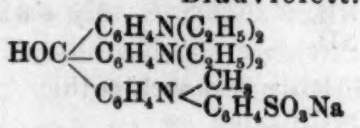

3 *p* + 3 *o*.


3 *p* + 3 *o*.

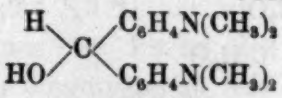

3 *p* + 3 *o*.

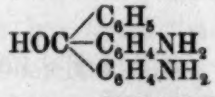

3 *p* + 3 *o*.

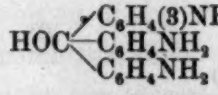
Blauviolett:

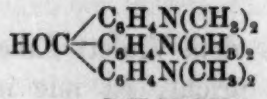

3 *p* + 3 *o*.

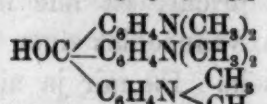
Violett:

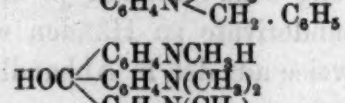

2 *p* + 2 *o*.

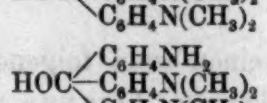

2 *p* + 4 *o*.

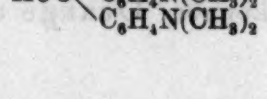

2 *p* + 4 *o*.

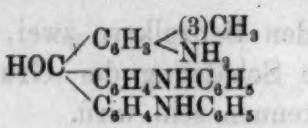

3 *p* + 3 *o*.

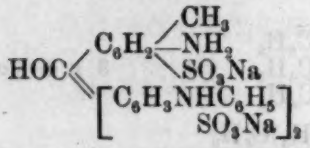

3 *p* + 3 *o*.


3 *p* + 3 *o*.

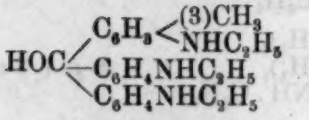

3 *p* + 4 *o*.

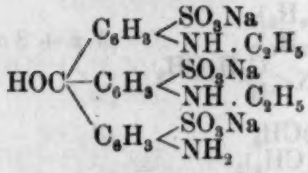

3 *p* + 4 *o*.

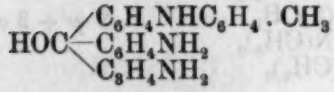

3 *p* + 4 *o*.

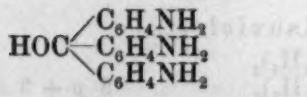

3 *p* + 4 *o*.

Rothviolett:

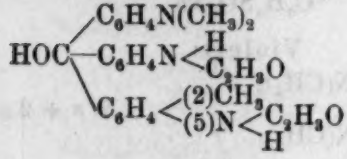

3 *p* + 6 *o*.

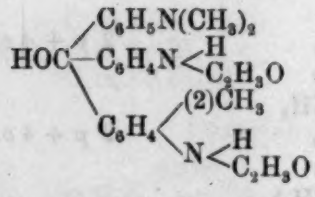

3 *p* + 6 *o*.


3 *p* + 5 *o*.


3 *p* + 6 *o*.

Nach Nölting sind auch roth:


2 *p* + 1 *o*.


3 *p* + 1 *o*.

Ob dieses Roth sich mehr dem Violett nähert oder mehr dem Roth des Spectrums entspricht, ist mir nicht bekannt. Auch mag man wohl über die Nuance des einen oder anderen Farbstoffes anderer Meinung sein. Da mir ja nicht alle oben erwähnten Triphenylmethanderivate zu Händen waren, musste ich meine Kenntniss theilweise aus den in Abhandlungen u. s. w. gemachten Angaben schöpfen.

Jedoch dürfte im Allgemeinen wohl folgende Regel Anspruch auf Gültigkeit machen können: Orange und Orange-

roth sind diejenigen Farbstoffe, bei welchen der Wirkungswerth der Basicität der Amidogruppen ausgedrückt ist durch:

$1\,p + 1\,o = 2$ oder $2\,p + 1\,o = 3$.
Grün durch $2\,p + 2\,o = 4$.
Blau durch $3\,p + 3\,o = 6$.
Blauviolett durch $3\,p + 3\,o = 6$.
Violett durch $2\,p + 4\,o = 6$ oder $3\,p + 3\,o = 6$.
Rothviolett durch $3\,p + 4\,o = 7$ oder $3\,p + 5\,o = 8$,
oder $3\,p + 6\,o = 9$.

Unstreitig ist also hier ein gewisser Zusammenhang zwischen Farbstoffcharakter und Basicität, resp. Stärke der Amidogruppe vorhanden. Die wenigen Ausnahmen kommen wohl kaum in Betracht, da sie sich auch wieder durch besondere Eigenschaften von den anderen Derivaten unterscheiden. Interessant ist auch der Umstand, dass die Farbenscala die Reihenfolge der Farben des Sonnenspectrums einhält, wobei ich annehme, dass das Fuchsin mehr zum Violett als zum Roth zu rechnen ist.

Hinsichtlich der Aurinabkömmlinge ist es schwieriger, den inneren Zusammenhang zwischen Constitution und Farbe zu erkennen, da hier die Farbenunterschiede nicht so bedeutende sind, und die Verhältnisse etwas verwickelter liegen. In Betreff der Auramine ist Stock[1]) zu dem Ergebniss gekommen, dass die Farbe der alkylirten Auramine von der Basicität des eingetretenen Amidorestes in der Weise abhängt, dass dieselbe bei stark basischen gelb ist und mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth übergeht. Dies scheint mit obigen Resultaten gut übereinzustimmen.

Ich beabsichtige, über diese Farbstoffe noch einige Untersuchungen folgen zu lassen, und hoffe auch zeigen zu können, dass eine ähnliche Betrachtungsweise uns näheren Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Azofarbstoffe zu geben vermag.

[1]) Dies. Journ [2] 47, 401.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

III.

1. Auramin und verwandte Körper.

Im Auramin hat A. Stock[1]) vor einiger Zeit das Vorhandensein einer Amidogruppe am Methankohlenstoffatom als ziemlich sicher nachgewiesen. Auch die von mir gemachten Beobachtungen in Betreff des Verhaltens dieses Körpers gegen nascirendes Brom stimmen damit überein. Als Amidotetramethyldiamidodiphenylmethan hätte es nach den beim Dimethylanilin u. s. w. gemachten Erfahrungen eigentlich nur je ein Atom Brom in Orthostellung in jeden der Benzolkerne aufnehmen sollen, da ja die Parastellung besetzt ist. Dies stimmt aber nicht mit der Wirklichkeit überein, denn thatsächlich nimmt es vier Atome Brom auf, wenn auch die beiden letzten etwas langsamer als die ersten. Mithin muss die Annahme gemacht werden, dass die Amidogruppe am Methankohlenstoffatom von Bedeutung bei dieser Reaction ist. Unsere Benzolconfiguration giebt diese Verhältnisse klar wieder, und muss ich bezüglich der Darstellung derselben auf Modelle verweisen.

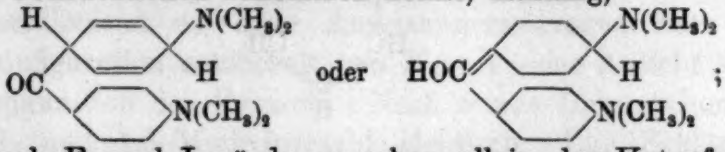
Dass thatsächlich die Amidogruppe der in dieser Weise wirksame Bestandtheil ist, zeigt das Beispiel des Tetramethyldiamidobenzophenons, welcher Körper unter den bekannten Umständen nur zwei Atome Brom substituirt. Wie auch aus anderen Untersuchungen ersichtlich ist, übt die CO-Gruppe keinen Einfluss in dieser Hinsicht aus. Die Bromaufnahme erfolgt rasch, und ist die Endreaction gut erkennbar. Das Bromid scheidet sich nach und nach aus der sauren Lösung als grauer Körper aus.

Dagegen ist die Hydroxylgruppe des Tetramethyldiamidobenzhydrols im Stande in derselben Weise zu wirken, wie die Amidogruppe des Auramins. In der That werden auch hier wie bei jenem Körper vier Atome Brom substituirt.

---

[1]) Dies. Journ, [2] 47, 401.

Durch diese Reaction wird auch die Annahme von H. Weil[1]), dass dem Tetramethyldiamidobenzhydrol eine der folgenden Constitutionen zukommen könne, hinfällig,



denn nach Formel I würde es schon allein der Ketonformel wegen nicht im Stande sein, gerade vier Atome Brom zu substituiren. Auch bei Formel II wäre dies kaum zu erwarten, da durch die Chinonbindung der dimethylirten Amidogruppe die Möglichkeit der Einwirkung genommen ist. Jedoch muss sehr wohl zugegeben werden, dass das Benzhydrol bei gewissen Umsetzungen leicht in der Weise wirken könne, wie es Weil's Formeln darstellen, denn, wie unsere Configuration zeigt, ist es der OH-, oder auch der NH_2-Gruppe leicht möglich, das eine Wasserstoffatom an das paraständige Kohlenstoffatom abzugeben und sich mit dem Methankohlenstoff doppelt zu binden. Das an diesen gebundene Wasserstoffatom vereinigt sich dann dementsprechend mit dem betreffenden Kohlenstoffatom des Benzolkerns, an welches das Methankohlenstoffatom gebunden ist. Auch die Umlagerung in die andere Form kann leicht erfolgen.

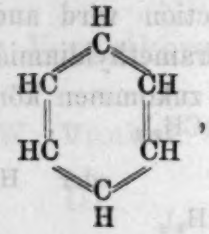
Eine ähnliche Erscheinung finden wir beim Aceton, welchem nach einigen Forschern[2]) die Constitution $CH_3.COH:CH_2$ zukommen soll. Wie man sich leicht vermittelst Modelle unterrichten kann, genügt eine kleine Bewegung einer der CH_3-Gruppen nach dem Carbonyl hin, um die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom zu bewirken und die beiden Kohlenstoffatome zu doppelter Bindung zu vereinigen.

In gleicher Weise dürfte auch das bald auf die Constitution eines Alkohols bald auf die eines Ketons deutende Verhalten der 1,3-Diketone, des Acetessigäthers u. s. w. zu erklären sein.

2. Knorr's Arbeit[3]) über die Constitution des Pyrazols.

In dieser Abhandlung über das Pyrazol behauptet Knorr, meine Benzolconfiguration entspreche der Formel

[1]) H. Weil, Ber. 27, 1402.
[2]) Vergl. z. B. T. C. Freer, Am. Chem. J. 15, 582—605.
[3]) L. Knorr, Ann. Chem. 279, 188 u. ff.



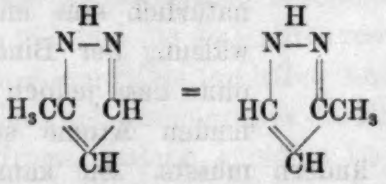
und sei das Kohlenstoffatom gewissermassen fünfwerthig anzunehmen. Ich glaube in meiner letzten Veröffentlichung über den Benzolkern meine Ansicht in Betreff der Bindung der Kohlenstoffatome nach der von mir gegebenen Configuration genügend klar gelegt zu haben und brauche deshalb wohl kaum näher auf diese Behauptung Knorr's einzugehen.

Knorr ist auch der Ansicht, meine Benzolconfiguration schliesse auch die Bildung des Phtalsäureanhydrids aus, da bei diesem die Carboxyle dieselbe Lagerung hätten, wie bei der Fumarsäure. Die Vergleichbarkeit dieser Säuren fällt sofort weg, sobald ich zwischen den beiden an die Carboxyle gebundenen Kohlenstoffatomen eine einfache Bindung oder überhaupt Para- oder centrische Bindungen annehme. Aber selbst bei der Vorraussetzung einer Doppelbindung an der betreffenden Stelle sind doch immerhin noch einige Unterschiede zwischen Phtalsäure und Fumarsäure. So sind bei der Fumarsäure die Kohlenstoffatome um die Kante der Doppelbindung beweglich und werden dementsprechend Schwingungen ausführen, die im Benzolkerne kaum oder verhältnissmässig wenig möglich sind, weshalb die Carboxyle schon leichter auf einander einwirken können. Dazu kommt noch der Einfluss der den Kern bildenden Kohlenstoffatome sowie der Substituenten, der hier (und wäre es selbst nur durch Wasserstoff) infolge der Beschränkung des Raums viel mehr zur Geltung kommen wird, als bei einer kettenförmigen Bindung der Kohlenstoffatome. Im Uebrigen ist auch ein Fumarsäureanhydrid stereochemisch nicht durchaus unmöglich ist.

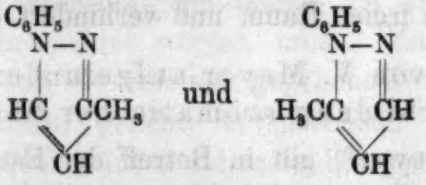
Knorr vertheidigt auch unter etwas anderen Voraussetzungen aufs Neue die Oscillationsformel Kekulé's. Jedoch auch in der Form, wie sie Knorr wiedergiebt, entspricht die Kekulé'sche Formel noch durchaus nicht allen an eine Benzolformel zu stellenden Forderungen. Ich will nur an die doch

unbedingt zu stellende der Verschiedenheit der ortho- und paraständigen Kohlenstoffatome, resp. Substituenten einerseits gegenüber den metaständigen andererseits hinweisen.

Anschliessend an diese Auseinandersetzungen über die Benzolconfiguration entwickelt nun Knorr seine Ansicht über die Configuration des Pyrazols. Nach seinen Untersuchungen sind 1,3- und 1,5-Methylpyrazol identisch. Zur Erklärung dieser Gleichheit nimmt Knorr an, dass das Wasserstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen hin und her schwanke, was er durch folgende Formel wiedergiebt:

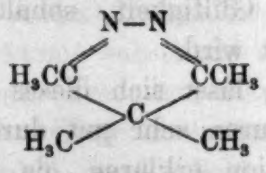


Eine derartige Annahme erklärt uns wohl die Identität der Methylpyrazole, nicht aber die Verschiedenheit der (1)-Phenyl-(3- oder 5)-Methylpyrazole:



Denn je nach Anziehung oder Abstossung durch das Methyl müsste auch die Phenylgruppe den Platz wechseln können, vermöge der nach Knorr's Modellen doch anscheinend sehr leicht vor sich gehenden Oscillation.

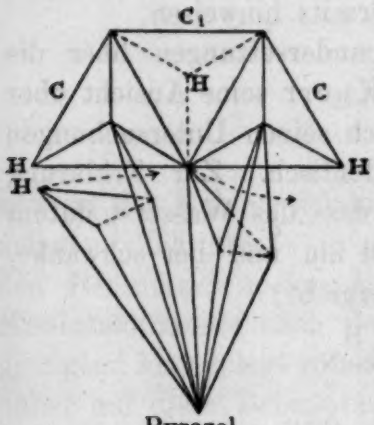
Nach den Angaben Knorr's muss aber auch die Oscillationsformel der ebenfalls in Betracht kommenden Formel:



für das Tetramethylpyrazol Rechnung tragen. Dadurch wäre man zu der Annahme gezwungen, dass ein Wasserstoffatom um vier der an der Kernbildung betheiligten Atome oscillire, immerhin eine weite Entfernung.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse nach meiner Auffassung gestatte ich mir die Configuration des Pyrazolkerns vorzuführen,

die ich bereits vor drei Jahren gab[1]), wie es nebenstehende Figur zeigt.



Pyrazol.

Sie erklärt den leichten Uebergang des Wasserstoffatoms von einem Stickstoffatom zum anderen durch eine kleine Bewegung im Sinne des Pfeilstrichs. Durch eben dieselbe Bewegung kann aber auch das Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom C_1 treten, worauf dann natürlich eine entsprechende Umwälzung der Bindungen statt hat, ohne dass jedoch eines der betreffenden Atome seine Stellung in erheblicher Weise ändern müsste. Sie kann uns auch Aufschluss gehen über die Ungleichheit der beiden Phenylmethylpyrazole, denn erstens wird die Drehung durch die Masse der Phenylgruppe erschwert; dann wirkt aber auch dessen Volumen beengend auf den freien Raum und verhindert die Umlagerung.

3. Ueber das von V. Meyer aufgefundene Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren.

Nach V. Meyer[2]) gilt in Betreff der Esterbildung dieser Säuren folgendes Gesetz: „Sobald in einer substituirten Benzoësäure die beiden dem COOH benachbarten H-Atome durch Radicale, wie Br, NO_2, CH_3 etc. ersetzt sind, resultirt eine Säure, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar ist.“ Dagegen „kann diese Regel auf die Hydroxylsäuren nicht oder nur mit Beschränkung ausgedehnt werden.“ Das obige Gesetz verliert seine Gültigkeit, sobald das Silbersalz zur Methylirung verwendet wird.

Wie mir scheint, lässt sich dieses Verhalten der orthosubstituirten Carbonsäuren sehr gut durch die von mir gegebene Benzolconfiguration erklären, da eine Einwirkung der orthoständigen Substituenten auf das Hydroxyl der Carboxylgruppe leicht möglich ist. Bezüglich der figürlichen Darstellung dieser Verhältnisse muss ich auch hier auf Modelle verweisen.

[1]) Vaubel, das Stickstoffatom, Barth, Leipzig 1891.
[2]) V. Meyer, Ber. 27, 510 u. 1580.

Ueber das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

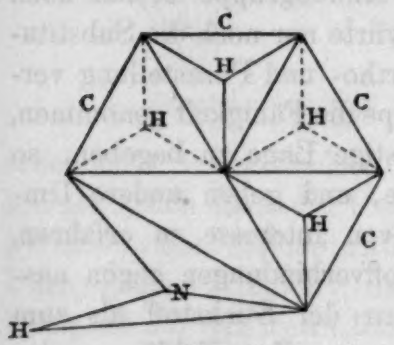
Wie aus meinen Untersuchungen des Verhaltens einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom hervorgeht, bewirkt die Amidogruppe die Aufnahme von Brom in Ortho- und Parastellung. Auch die monoalkylirte Amidogruppe besitzt noch diese Eigenschaft, während die dialkylirte nur noch die Substitution von je einem Atom Brom in Ortho- und Parastellung verursacht. Wird jedoch der Amidogruppe die Fähigkeit genommen, sich in die zur Bromaufnahme günstige Lage zu begeben, so kann kein Brom substituirt werden, und gehen andere Umsetzungen vor sich. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie sich solche Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen gegen nascirendes Brom verhalten, bei denen der Stickstoff als zum Kern gehörig betrachtet werden muss. Zur Erklärung der Beobachtungen soll die von mir gegebene Benzolconfiguration, die den Umständen gemäss entsprechend verändert wurde, dienen. Untersucht wurden folgende Körper:

Pyrrol. In dieser Substanz zeigt die Imidgruppe bekanntlich schwach basische Eigenschaften, es war deshalb schon zu erwarten, dass Brom substituirt würde. Für unsere Versuche erschwerend war der Umstand, dass sich das Pyrrol in saurer Lösung leicht polymerisirt.[1]) Dadurch wurden natürlich die Resultate etwas beeinflusst, jedoch nicht in allzu hervorragender Weise. Die Aufnahme von Brom erfolgt zuerst ziemlich rasch, bis zwei Atome substituirt sind. Alsdann verlangsamt sie sich und zwar besonders stark nach Aufnahme von drei Atomen. Bei der Einwirkung des Broms färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkel, dann scheidet sich das Dibromid in grauen Flocken aus. Natürlich wird durch die Ausscheidung schon die weitere Bromaufnahme verlangsamt. Zum Schlusse sind etwas mehr wie drei Atome Brom verbraucht. Es unter-

[1]) Dennstedt, Ber. 20, 856 u. 21, 3429; Ciamician u. Zanetti, Ber. 26, 1711.

liegt wohl keinem Zweifel, dass durch die Polymerisation etwas Pyrrol dem Einfluss des nascirenden Broms entzogen wird. Man darf deshalb mit Recht annehmen, dass die Imidgruppe die Aufnahme von vier Atomen Brom bewirken würde. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, nach denen das Tetrachlor-, brom- und jodpyrrol[1]) aus Pyrrol durch Einwirkung der betreffenden Halogene in alkalischer, resp. alkoholischer Lösung gewonnen wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stimmen sehr gut mit den Erwartungen. Nach der schon früher von mir gegebenen Configuration des Pyrrols[2]) ist das Wasserstoffatom der Imidgruppe im Stande, auf alle vier an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome zu wirken, auf die nächststehenden vielleicht etwas intensiver als auf die entfernteren. Ich kann deshalb die oben erwähnten Ergebnisse als neue Stütze meiner Hypothese betrachten.



Pyrrol.

Pyridin und verwandte Körper. Das Stickstoffatom des Pyridins entbehrt der Voraussetzung gemäss die Fähigkeit, auf die Bromsubstitution in hervorragender Weise zu wirken, da es an kein Wasserstoffatom gebunden ist. In der That sind weder Pyridin, noch Chinolin, Phenylakridin u. s. w. im Stande, Brom in bemerkenswerther Menge zu substituiren. Erst bei Ueberschuss von Brom findet langsame Einwirkung statt.

Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten des Piperidins. Dieser Körper besitzt eine Imidogruppe wie das Pyrrol, die jedoch nicht bromsubstituirend wirkt. Wäre nun das Benzol nach der von Knorr entwickelten Kekulé'schen Oscillationsformel zusammengesetzt und dementsprechend unter einiger Abänderung der Verhältnisse auch das Piperidin, so würde doch kaum ein Grund zu finden sein, warum nicht

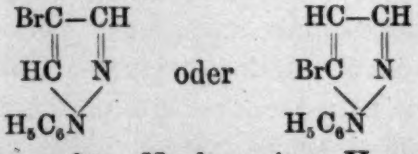
---

[1]) Kalle u. Co., D.R.P. Nr. 38423. 1886.
[2]) Vaubel, Stickstoffatom, Barth, Leipzig 1891.

auch hier die Imidogruppe zur Wirkung kommen könne, da doch die Entfernungen durch den Wegfall der Doppelbindungen nicht allzusehr verändert sein können. So aber wirkt diese Gruppe nicht oder nur äusserst wenig substituirend. Ich darf deshalb dieses Verhalten als neuen Beweis für die Richtigkeit meiner Anschauung betrachten, denn nach derselben verliert die Imidgruppe durch das Aufheben der Centralbindung die Möglichkeit einer stetigen Einwirkung fast gänzlich, da sie durch die jetzt möglichen und auch wahrscheinlichen Bewegungen der Kohlenstoffatome nicht mehr in eine bestimmte Lage zu denselben gelangen kann.

Pyrazol. Leider hatte ich diesen Körper sowie die ihm entsprechenden nicht zu meiner Verfügung. Ich muss deshalb in Betreff dieser Substanz auf die Angaben Buchner's[1]) Bezug nehmen, nach welchen dieselbe nur ein Atom Brom zu substituiren vermag. Dies stimmt durchaus mit den durch die von mir gegebene Configuration zu hegenden Erwartungen. (Siehe die Figur in der vorstehenden Arbeit.) Nur auf ein Wasserstoffatom kann die Imidgruppe in besonders hervorragender Weise wirken.

Dagegen kann das (1) Phenylpyrazol nach Balbiano[2]) drei Atome Brom aufnehmen. Dies lässt sich wohl durch die Grösse der Phenylgruppe erklären, welche, da sie den Wasserstoff ersetzt, auch dessen die Substitution befördernde Eigenschaften in gewissem Grade angenommen hat. Vermöge ihrer Raumerfüllung ist sie eher im Stande, auch auf die anderen Wasserstoffatome zu wirken. Für das Monobromphenylpyrazol hat Balbiano eine der Stellungen



wahrscheinlich gemacht. Nach meiner Voraussetzung musste das Brom in Stellung 5 substituirt sein, was besonders für das Pyrazol gilt.

[1]) E. Buchner, Ann. Chem. 273, 2561f.
[2]) L. Balbiano, Ber. 26, Ref. 194.

Ueber das 2,3-Undekadion;

von

M. Fileti und G. Ponzio.

Wie wir in der Abhandlung über die Oxydation der Erucasäure[1]) mittheilten, hatten wir uns vorgenommen, das Dinitrononan zu studiren; wir wollten dasselbe aus Methylnonylketon durch Einwirkung von Salpetersäure darstellen. Auf diese Weise hatte Chiozza[2]) das Dinitrononan neben einem neutralen Oel, dessen Natur nicht untersucht wurde, erhalten; Alexejeff[3]) kam später zu denselben Ergebnissen.

Wir haben bemerkt, dass Dinitrononan nicht das Hauptprodukt darstellt, sondern dass letzteres in jenem öligen Theile liegt, welcher, nachdem das Dinitrononan als Kalisalz abgeschieden war, hinterbleibt; dieses Oel besteht in der That aus einem Diketon, welches dem unverändertem Methylnonylketon beigemengt ist.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Methylnonylketon wurde auch von Hell und Kitrosky[4]) untersucht; sie bemerkten aber nicht die Entstehung des Dinitrononans und des Diketons; anstatt dessen erhielten sie eine bei 212° siedende Flüssigkeit, welche sie als das Nitril der Nonylsäure ansahen. Doch haben wir, wie Hell und Kitrosky, mit Salpetersäure von der Concentration 1,2 gearbeitet; nachdem wir das Dinitrononan durch Kaliumcarbonat in der später zu beschreibenden Weise abgeschieden hatten, resultirte ein Oel, das blos Spuren von stickstoffhaltigen Substanzen enthielt.

Die Bedingungen, unter denen unser Versuch geleitet wurde, sind folgende: 5 Grm. Methylnonylketon (Siedep. 230°—234°) werden mit 20 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaction beginnt sofort unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen; nachdem die Entwicklung aufgehört hat, was nach einer Viertelstunde der Fall ist, wird die

---

[1]) Dies. Journ. [2] **48**, 323. (1893.)
[2]) Compt. rend. **35**, 797. (1852.)
[3]) Z. Chem. **1865**, S. 736.
[4]) Ber. **24**, 985. (1891.)

Masse in Wasser gegossen, das oben schwimmende Oel mehrmals gewaschen und mit Wasserdampf abdestillirt. Es hinterbleibt im Destillirkolben eine kleine Menge eines braunen Oels, welches wir nicht untersucht haben, während eine ölige, gelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser, übergeht. Letztere wird im Scheidetrichter mit Wasser und Aether, sowie mit überschüssiger Lösung von Kaliumcarbonat öfters geschüttelt und dann ruhig stehen gelassen. Man trennt die alkalische, wässrige Lösung, und bringt die ätherische Lösung, in welcher das Kaliumsalz des Dinitrononans suspendirt ist, auf ein Filter; eine andere kleine Menge dieses Salzes scheidet sich beim Stehen der alkalischen Lösung ab. Die alkalische Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf abdestillirt; es geht Nonylsäure über, die in Ammoniak gelöst, als Calciumsalz niedergeschlagen wird, das man durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Gefunden 4,47 % H_2O und 10,48 % Ca. Berechnet 4,81 % H_2O und 10,75 % Ca.

Die ätherische Lösung wird abdestillirt; den gelben, flüssigen Rückstand löst man in Alkohol und behandelt ihn mit einer wässrigen Lösung von ungefähr demselben Gewicht von Hydroxylaminchlorhydrat, zu welcher die äquivalente Menge Natriumcarbonat zugefügt wurde.[1]) Man lässt das Ganze an mässig warmem Orte einen Tag lang stehen, destillirt den Alkohol ab, fügt dem Rückstand Wasser hinzu, trocknet die abgeschiedene feste Substanz zuerst an der Luft, dann durch Abpressen zwischen Filtrirpapier, und schüttelt sie mit kaltem Ligroïn, das Dioxim des Diketons bleibt ungelöst zurück und ist nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ganz rein; es schmilzt bei 162°. Aus der Ligroïnlösung erhält man beim Verdunsten das Oxim vom Methylnonylketon, welches an der Reaction nicht theil nahm; dasselbe scheidet sich durch Umkrystallisiren aus einer Mischung gleicher

[1]) Bei unseren Vorversuchen hatten wir nach der Auwers'schen Methode gearbeitet, d. h. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ueberschuss von Kaliumhydroxyd; dieses Verfahren wurde aber von uns verlassen, nachdem wir bemerkt hatten, ein Diketon in Händen zu haben, da letzteres unter dem Einfluss von überschüssigem Alkali leicht Veränderungen erleidet.

Theile Wasser und Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 45° ab.

Gefunden 7,42 % N. Berechnet 7,56 % N.

Durch Extraction der Filtrirpapiere, welche zum Abpressen der Mischung von Oximen dienten, mit Aether und nachherige Behandlung, wie in oben angeführter Weise, erhält man noch ein wenig Dioxim.

Aus 100 Grm. Methylnonylketon erhält man ca. 11 Grm. Kaliumdinitrononan, 22 Grm. Dioxim des Diketons, 25 Grm. Methylnonylketoxim, 20 Grm. nonylsaures Calcium, neben ein wenig Essigsäure, die wir in salpetersäurehaltigem Waschwasser des Oxydationsproduktes gefunden haben.

Durch Anwendung von concentrirter Salpetersäure erhält man nicht so gute Ausbeute; ein Versuch, welcher mit käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. 1,38) — wobei die Oxydation sehr energisch verläuft — ausgeführt wurde, lieferte ca. 4 Grm. Kaliumdinitrononan, 9 Grm. Dioxim des Diketons, 2 Grm Methylnonylketoxim und 34 Grm. nonylsaures Calcium.

2,3-Undekadion, $CH_3.CO.CO.(CH_2)_7.CH_3$.

Durch Kochen des Dioxims mit 15 procent. Schwefelsäure erhält man das Monoxim, dem manchmal ein wenig Diketon beigemengt ist. Erheblichere Mengen von Diketon werden gebildet, wenn das Dioxim im Wasserdampfstrom mit 15 procent. Schwefelsäure destillirt und die Flüssigkeitshöhe im Kolben während der Destillation constant erhalten wird, doch auch in diesem Falle ist das Produkt nicht rein, da es immer noch Monoxim enthält, von dem es nicht befreit werden kann.

Das Diketon kann aber durch Anwendung des Manasse'schen Verfahrens[1]) erhalten werden, d. h. durch Einwirkung von Amylnitrit auf das Isonitrosoketon. Man erwärmt das Monoxim mit $1^1/_2$ Mol. Amylnitrit in geschlossenen Röhren 10 Stunden lang auf 100°, und destillirt im Vacuum den Inhalt der Röhren ab. Zuerst geht Amylalkohol über, dann unter 17 Mm. Druck bei ca. 120° das Diketon als eine gelbe

[1]) Ber. 21, 2176.

Flüssigkeit, deren Dämpfe auch gelbe Farbe besitzen, doch wegen der kleinen Menge Substanz haben wir das Diketon in reinem Zustande nicht erhalten können.

Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich das Diketon; mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat behandelt, geht es in das bei 162° schmelzende Dioxim über; schwefligsaure Fuchsinlösung wird von demselben nicht gefärbt.

2,3-Undekadiondioxim, $CH_3.C(NOH).C(NOH).(CH_2)_7.CH_3$.

Die Darstellung dieses Dioxims geschieht in der oben angegebenen Weise, und durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Nitrirungsprodukt von Methylnonylketon. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 162° schmelzenden Blättchen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Ligroïn aber fast unlöslich sind. Mit Wasserdampf ist das Dioxim schwer flüchtig.

	Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
C	61,68	61,73 %
H	10,28	10,48 „ .

Es löst sich in Alkalihydroxyden farblos auf, kann aber aus dieser Lösung durch Schütteln mit Aether gänzlich wiedergewonnen werden; in conc. Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich ebenfalls und wird durch Wasser unverändert niedergeschlagen. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert das Monoxim.

Isonitrosomethylnonylketon,
$CH_3.CO.C(NOH).(CH_2)_7.CH_3$.

Man erhält diesen Körper dadurch, dass man das Dioxim mit 15 procent. Schwefelsäure am Rückflusskühler 24 Stunden lang kocht, d. h. bis die Masse ganz löslich im Ligroïn in der Kälte geworden ist. Da das Dioxim schwer vom Wasser benetzt wird, so ist es rathsam, dasselbe zuerst in einer sehr kleinen Menge Alkohol zu lösen und zu dieser Lösung die verdünnte Schwefelsäure zuzufügen; auf diese Weise schlägt sich das Dioxim flockig nieder, und wird von der Säure leichter angegriffen. In der wässrigen Lösung kann Hydroxylamin leicht nachgewiesen werden. Durch Umkrystallisiren aus einer

Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol erhält man das Isonitrosoketon in reinem Zustande.

	Berechnet für $C_{11}H_{21}NO_2$:	Gefunden:
C	66,38	66,57 %
H	10,55	10,67 „.

Dieselbe Verbindung wird erhalten nach der Claisen-Manasse'schen[1]) Methode, welche aber wegen der Leichtigkeit, mit der Aether das Isonitrosoketon aus seiner alkalischen Lösung aufnimmt, in folgender Weise modificirt worden ist.

Zu der Mischung von 5 Grm. Methylnonylketon und 2 Ccm. rauchender Salzsäure giebt man tropfenweise 3,4 Grm. Amylnitrit. Nach Beendigung der Reaction rührt man die Flüssigkeit mit Wasser an und schüttelt sie ca. zehnmal mit einer 1 procent. Lösung von Kalihydrat, worin schliesslich eine harzartige Substanz, mit Methylnonylketon vermengt, ungelöst zurückbleibt. Es ist zweckmässig, die ersten Kalilösungen, welche braun sind, mit Aether (der Amylalkohol und Isonitrosoketon aufnimmt) zu extrahiren, und den nach Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand der fractionirten Destillation mit Wasserdampf zu unterwerfen; so geht zuerst Amylalkohol, dann Isonitrosoketon über, welches in der Vorlage erstarrt. Aus den aufeinander folgenden Kalilösungen, welche eine gelbe Farbe besitzen, fällt man durch Salzsäure das Isonitrosoketon und destillirt es mit Wasserdampf. Das auf einem Filter gesammelte feste Produkt trocknet man zuerst an der Luft, dann durch Abpressen zwischen Filtrirpapier; in diesem Zustande ist das Isonitrosomethylnonylketon ganz weiss und beträgt ca. 30% des angewandten Methylnonylketons. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es leicht gereinigt.

	Berechnet für $C_{11}H_{21}NO_2$:	Gefunden:
C	66,38	66,40 %
H	10,55	10,72 „.

Das sowohl nach dieser als nach der vorhergehenden Methode erhaltene Isonitrosoketon ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen und dieser obwohl stark alkalischen Lösung durch Aether gänzlich entzogen. Von Natriumcarbonat-

[1]) Ber. 22, 526.

lösung wird es in der Wärme mit gelber Farbe aufgenommen, beim Erkalten aber wird die Lösung entfärbt, und das Isonitrosoketon scheidet sich in Blättchen aus.

Der einzige Unterschied, der zwischen den nach beiden oben angeführten Methoden erhaltenen Isonitrosoketonen sich erkennen lässt, liegt in ihren Schmelzpunkten; in der That schmilzt das Isonitrosoketon aus dem Dioxim bei 58°, das andere nach dem Claisen-Manasse'schen Verfahren dargestellte bei 56°; beide Schmelzpunkte bleiben trotz zahlreicher Krystallisationen ganz unverändert. Ferner scheidet sich aus verdünntem Alkohol die bei 56° schmelzende Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die andere gewöhnlich in glasglänzenden Nadeln, doch scheint es, dass letztere manchmal auch in Form von Blättchen erhalten werden kann. Sowohl die Blättchen als die Nadeln erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop als rechtswinklige Prismen.

Auf Grund der oben erwähnten kleinen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften meinten wir anfangs, dass die beiden Isonitrosoketone verschieden seien; da aber ihr chemisches Verhalten das nämliche ist, so muss man auf ihre Identität schliessen.

Das nach beiden Methoden dargestellte Isonitrosoketon giebt, wenn man es in geschlossenem Rohr mit 20 procent. Schwefelsäure 5 Stunden lang auf 200°—210° erhitzt, Nonylsäure, Essigsäure, Ammoniak und Spuren von Hydroxylamin. Die Nonylsäure wurde durch ihr Calciumsalz charakterisirt.

Gefunden 4,79% H_2O und 10,63% Ca. Berechnet 4,81% H_2O und 10,75% Ca.

Die Zersetzung findet daher nach folgender Gleichung statt:

$$CH_3 . CO . C(NOH) . (CH_2)_7 . CH_3 + 2H_2O = C_9H_{18}O_2 + C_2H_4O_2 + NH_3.$$

Durch langes Kochen von Isonitrosoketon mit 2 Mol. Natronhydrat (in Normallösung) wurde weder Blausäure noch Decylsäure gebildet, welche Produkte, wenn es sich um eine Verbindung der Formel R.CO.CH(NOH)[1]) handelte, hätten entstehen sollen.

Das Isonitrosoketon, mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung und Natriumcarbonat behandelt, wandelt sich in das Dioxim um, welches bei 162° schmilzt.

[1]) Claisen u. Manasse, Ber. 20, 2195.

2,3-Undekadionhydrazoxim,
$CH_3 . C(N_2HC_6H_5) . C(NOH) . (CH_2)_7 . CH_3$.

Man löst das Isonitrosomethylnonylketon in Alkohol, setzt die theoretische Menge Phenylhydrazin hinzu und lässt es an mässig warmem Orte stehen; nach einem Tage fällt man mit Wasser, säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an und krystallisirt das Produkt aus verdünntem Alkohol. Manchmal, auch wenn man von reinen Produkten ausgeht, gelingt die Darstellung von Hydrazoxim nicht, und man erhält statt dessen harzartige Substanzen.

	Berechnet für $C_{17}H_{27}N_3O$:	Gefunden:
C	70,58	70,79 %
H	9,34	9,72 „ .

Das Hydrazoxim, welches aus dem Isonitrosoketon aus Dioxim dargestellt wurde, ist in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem aus dem Isonitrosoketon, nach der Claisen-Manasse'schen Methode dargestellt, erhaltenen; es bildet kleine, lichtgelbe Prismen, die bei 91°—92° schmelzen und nicht sehr beständig sind, nach einigen Tagen beginnen sie sich in ein braunes Harz umzuwandeln. Das Hydrazoxim ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst sich mit gelber bis brauner Färbung, die durch Zusatz von Eisenchloridlösung in eine intensiv violette übergeht (Pechmann'sche Reaction).[1])

2,3-Undekadionhydrazon,
$CH_3 . C(N_2HC_6H_5) . CO . (CH_2)_7 . CH_3$.

Man löst das Hydrazoxim in wenig Alkohol, fügt ein Zehntel des Volums rauchender Salzsäure hinzu und lässt einige Stunden lang kochen. Beim Erkalten der Lösung in Eis scheidet sich eine Masse von gelben Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

	Berechnet für $C_{17}H_{26}N_2O$:	Gefunden:
N	10,21	10,02 %.

Das so erhaltene Hydrazon stellt schöne, gelbe, flache Nadeln dar, die bei 91° — 92° schmelzen, d. h. bei der

[1]) Ber. 21, 2994.

Schmelztemperatur des Hydrazoxims. In Aether, Aceton und Benzin ist es löslich, in Alkohol und Ligroïn löst es sich gut in der Wärme, wenig in der Kälte. Zum Unterschied vom Hydrazoxim ist das Hydrazon ein sehr beständiger Körper und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren.

Aus dem oben Gesagten ergiebt sich, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylnonylketon Dinitrononan, 2,3-Undekadion, Nonylsäure und Essigsäure erhalten werden. Die Bildung solcher Körper kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$CH_3 . CO . C_9H_{19} + 2HNO_3 = C_9H_{18}(NO_2)_2 + C_2H_4O_2 + H_2O,$$
$$CH_3 . CO . C_9H_{19} + O_3 = C_2H_4O_2 + C_9H_{18}O_2.$$

Was die Bildungsweise des Diketons anbetrifft, so kann man vermuthen, dass zuerst 1 Mol. Salpetrigsäure, die bei der Oxydation von Methylnonylketon entsteht, auf dieses Keton in ganz analoger Weise wie Amylnitrit einwirkt, indem sich ein Isonitrosoketon bildet:

$$CH_3 . CO . CH_2 . C_8H_{17} + NOOH = CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + H_2O,$$

dass Isonitrosoketon durch Wasseraufnahme in Diketon und Hydroxylamin sich spaltet, und letzteres, indem es in Reaction mit Salpetrigsäure tritt, Stickstoffoxydul, wie bekannt, bildet. Die Endreaction würde also analog mit derjenigen von Manasse[1]) sein, nach der die Diketone aus den Isonitrosoketonen und Amylnitrit dargestellt werden:

$$CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + NOOH = CH_3 . CO . CO . C_8H_{17} + N_2O + H_2O.$$

Dass die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylnonylketon entstandene Verbindung ein Diketon und nicht ein Ketoaldehyd sei, ergiebt sich zuerst aus der oben erwähnten Zerlegung des Isonitrosoketons durch verdünnte Schwefelsäure in geschlossenem Rohr; bei dieser Reaction bilden sich in der That Essigsäure, Nonylsäure und Ammoniak. Ferner sollte sein Monoxim, $C_9H_{19} . CO . CH(NOH)$, durch Natronhydrat sich in Blausäure und Decylsäure zerlegen; da aber, wie wir gesehen haben, solche Produkte nicht gebildet werden, so handelt es sich um ein Diketon. Dass es ein α-Diketon sei, ergiebt sich aus der Abwesenheit von Säureeigenschaften.

[1]) Ber. 21, 2176.

Was die Stelle der NOH-Gruppe in dem von uns beschriebenen Isonitrosoketon anbelangt, so ist es offenbar, dass diese Gruppe mit dem dritten Kohlenstoffatome verbunden ist; in der That kann dieses Monoxim auch durch Einwirkung von Amylnitrit auf Methylnonylketon erhalten werden. Im Hydrazoxim und im Hydrazon haftet daher die Hydrazingruppe an dem zweiten Kohlenstoffatome.

Hier sei bemerkt, dass, während die NOH-Gruppe, die im Dioxim und im Isonitrosoketon mit dem dritten Kohlenstoffatome verbunden ist, bei der Einwirkung von verdünnten Säuren unangegriffen bleibt, dieselbe aus dem Hydrazoxim, welches die Hydrazongruppe mit dem zweiten Kohlenstoffatome verbunden enthält, leicht eliminirt wird.

Wir sind mit der Einwirkung beschäftigt, welche Salpetersäure in oben angeführter Weise auf andere Ketone ausübt, um zu untersuchen, ob die Entstehung von Diketonen eine allgemeine ist.

Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber die Constitution der Oxybehensäure (Ketobehensäure);

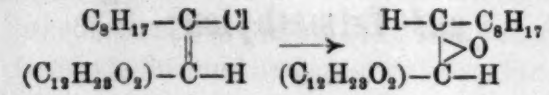
von

M. Fileti und G. Baldracco.

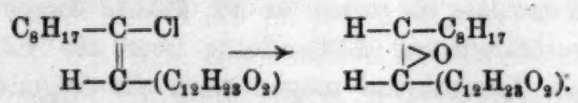
In einer Abhandlung über die Oxybehensäure berichtete der Eine von uns[1]), dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob diesem Körper die Keton- oder die Anhydrosäureformel zukäme, dass aber die Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure und die Leichtigkeit, mit der aus ihm ein Oxim erhalten wird, vielmehr zu Gunsten der Ketonformel sprachen. Ferner wurde bemerkt, dass sich die Constitution dieses Körpers auf Grund stereochemischer Betrachtungen bestimmen liess. In der That sollte die Oxybehensäure, welche aus Chlorbrassidinsäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser und darauf folgende Abgabe von 1 Mol. Salzsäure entsteht,

[1]) Fileti, dies. Journ. [2] 48, 336. (1893.)

wenn sie eine Anhydrosäure ist, eine centrisch-symmetrische Configuration besitzen:



und identisch, nicht isomer mit derjenigen sein, welche aus Chlorerucasäure entstehen müsste:



Wenn aber die Oxybehensäure eine Ketonsäure ist, so wird dieselbe Verbindung entstehen, sei es dass man von Chlorbrassidinsäure oder von Chlorerucasäure ausgeht.

Wir haben nun Schwefelsäure auf Chlorerucasäure einwirken lassen, und eine Oxybehensäure erhalten, die mit der früher dargestellten identisch ist; man kann daher nicht mehr bezweifeln, dass dieser Körper eine Ketonsäure ist, und ihm der rationelle Name „Ketobehensäure" zukommt, welchen schon Baruch[1]) angewendet hat.

5 Grm. Monochlorerucasäure werden in einem Kolben mit 150 Grm. käuflicher, concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Reaction geht in derselben Weise vor sich wie bei Monochlorbrassidinsäure, doch ist sie langsamer, man schüttelt von Zeit zu Zeit, giesst nach 5 oder 6 Stunden die braunrothe Lösung in viel Wasser und krystallisirt aus Alkohol die Säure, welche ganz weiss und flockig niedergeschlagen ist.

Man kann auch die Schwefelsäurelösung vor dem Eingiessen in Wasser $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmen, wobei sowohl die Ausbeute als die Reinheit der Säure unverändert bleibt. Wir erhielten 3,8 Grm. reines Produkt, während die Theorie 4,7 Grm. verlangt.

Die Monobromerucasäure giebt durch verlängerte Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte dieselbe Ketobehensäure; das erhaltene Produkt ist aber unrein und die Ausbeute nicht so gut.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ber. 27, 176. (1894.)

Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen;

von

G. Gustavson.

Im Anschluss an meine im 42. Bande dieses Journals auf S. 495 veröffentlichte Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen mögen auch die folgenden Resultate hier Platz finden.

Nachdem ich aus den Produkten der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen Mono- und Dichlortrimethylen herausfractionirt hatte, war es interessant, die Verbindungen, welche in den höher siedenden (75°—170°) Portionen enthalten waren, zu isoliren. Zu dem Zwecke wurden die Portionen, von welchen ich insgesammt ungefähr 200 Grm. in Händen hatte, der systematischen fractionirten Destillation unterworfen. Als Hauptresultat der Untersuchung hat sich ergeben, dass die daraus gewonnenen Verbindungen sämmtlich als Additionsprodukte von Trimethylen erkannt wurden; kein Isomeres von Dichlortrimethylen und keine weiteren Chlorsubstitutionsprodukte von Trimethylen konnte ich bisher unter den Produkten der Destillation finden.

Die erste Verbindung, welche sich als constant und höher als Dichlortrimethylen siedend erwies, war Trimethylenchlorid, $C_3H_6Cl_2$, vom Siedepunkt 119°—120°. Die Constitution desselben wurde ausser durch Analyse (statt 62,83% Cl — 63,21% und 63,39% Chlor gefunden) auch durch seine Eigenschaft, beim Erhitzen mit alkoholischem, sowie mit festem Kali Allylchlorid zu bilden, bestätigt. Ausserdem wurde nachgewiesen, dass die Verbindung beim Erhitzen im Wasserbade mit Zinkstaub, Alkohol und Wasser Trimethylen entwickelte, welches sich durch seine Eigenschaft, sich langsam mit Brom zu verbinden und durch den Siedepunkt der entstehenden Bromverbindung constatiren liess. Freilich verlaufen diese Reactionen, nämlich die Wirkung von Kali auf Trimethylenchlorid und die Entziehung des Chlors mittelst Zinkstaub etc., nicht streng quantitativ, so dass immer für die Vermuthung,

ob vielleicht neben dem Trimethylenchlorid auch ein isomeres Dichlortrimethylen, $C_3H_4Cl_2$, von gleichem Siedepunkt vorliegt, Grund genug bleibt. Ich habe mich aber überzeugt, dass die betreffenden Reactionen in derselben Art mit absichtlich aus Trimethylenbromid und Quecksilberchlorid dargestelltem Trimethylenchlorid[1]) verlaufen. Ausserdem habe ich die Einwirkung des Broms auf die Fraction 119°—120° studirt und dabei gefunden, dass Brom auf dieselbe nur substituirend einwirkt. Selbst wenn man zum Versuche jenen Theil der Fraction 119°—120° nimmt, welcher nach dem Erwärmen derselben mit alkoholischem Kali und nach dem Abdestilliren des Allylchlorids verbleibt, konnte man keinen Additionsvorgang mit Brom constatiren. So z. B. wurden 0,64 Grm. Substanz und 0,915 Grm. Brom im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 150° erwärmt und nach dem Verschwinden des Broms 0,4531 Grm. Bromwasserstoff gefunden — eine Menge, welche ausschliesslich auf einen Substitutionsvorgang hinweist.

Die andere herausfractionirte Verbindung siedete bei 146°—148°. Die Bestimmung des Chlors (gefunden 71,62 % und 72,25 %) deutete auf die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ (72,20 % Cl). Die Verbindung erwies sich als β-Chlorpropylidenchlorid, $CHCl_2.CH_2CH_2Cl$, wahrscheinlich aus

$$CH_2Cl.CH_2CH_2Cl$$

bei der Einwirkung des Chlors entstehend. Diese Verbindung ist zum ersten Mal von Geuther aus Acroleïn und PCl_5 erhalten und später von Romburgh[2]) sehr eingehend studirt worden. Romburgh hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kali auf die Verbindung hauptsächlich Acroleïnchlorid, $CHCl_2.CH:CH_2$ (84°) entsteht, obgleich immer gleichzeitig kleine Quantitäten von Glycidchlorid, $CHCl:CH.CH_2Cl$ (107°) sich bilden.

Alkoholische Kalilösung wirkte auf die obige Verbindung

---

[1]) Diese von Reboul herrührende Darstellungsmethode des Trimethylenchlorids (Erhitzen des Trimethylenbromids mit äquivalenter Menge von Quecksilberchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 160°, während einiger Stunden) giebt ohne Mühe ein reines Präparat und ist in allen Beziehungen weit bequemer, als die Darstellungsmethode des Trimethylenchlorids aus Trimethylenjodid, welches vorher ja aus Trimethylenbromid bereitet sein muss (Herzfelder, Ber. 26, 2434).

[2]) Bull. 37, 98—103.

sehr energisch, unter Wärmeentwicklung, Kali als Pulver dagegen viel träger; immer wurde als Hauptprodukt aus der Verbindung Acroleïnchlorid gebildet. Die Natur desselben war ausser durch den Siedepunkt auch durch die Analyse (gefunden 63,08% und 63,60% Cl; $C_3H_4Cl_2$ enthält 63,96% Cl), weiter durch die Eigenschaft, energisch Brom zu addiren (0,36 Grm. Substanz addirte 0,518 Grm. Brom, — berechnet 0,502 Grm. Brom) und endlich durch die Fähigkeit, mit Ammoniak rothes Acroleïnammoniak zu erzeugen, bestätigt. Die Fraction 146°—148°, sowie auch die kleine Menge der Destillate zwischen 120° und 146° wurden mit Brom auf etwaiges Vorhandensein von Verbindungen mit Trimethylenring geprüft, aber immer mit negativem Resultate.

Ausser obigen Verbindungen wurde auch eine kleine Quantität einer bei 155°—157° siedenden Substanz gesammelt. Diese Fraction erwies sich als Trichlorhydrin, da beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren Glycerin erhalten wurde. Die Fraction enthielt 73,04% Chlor ($C_3H_5Cl_3$ 72,20% Chlor).

Es sind also bisher folgende Verbindungen aus Trimethylen und Chlor erhalten worden: 1. $CHCl\langle^{CH_2}_{CH_2}$, 2. $CCl_2\langle^{CH_2}_{CH_2}$,

3. $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$, 4. $CHCl_2.CH_2.CH_2Cl$,

5. $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$.

Die grosse Neigung des Trimethylens zu Additionsreactionen[1]) hat sich also auch in diesem Falle gezeigt.

---

[1]) Mehrere dieser Reactionen wurden früher von mir angezeigt (dies. Journ. [2] **43**, 396; **46**, 157). Zu diesen gehört auch die Einwirkung des Trimethylens auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Trimethylen addirt sich hierbei zu Benzol, und unter den entstandenen Kohlenwasserstoffen sind bisher Propyl- und Isopropylbenzol nachgewiesen.

Notiz über das ameisensaure Chromoxyd;

von

C. Haeussermann.

Erhitzt man feuchtes Chromhydroxyd mit Ameisensäure von 1,15—1,2 spec. Gew. so lange auf dem Wasserbad, bis sich Alles mit dunkelgrüner Farbe gelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit dunkelgrüne, mattglänzende, verfilzte Nädelchen aus, welche das bisher nicht beschriebene Chromiformiat darstellen.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte und kurze Zeit an der Luft getrocknete Präparat ergab bei der Analyse folgende Werthe.

0,6390 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,2474 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 38,7 % Cr_2O_3 oder 26,58 % Cr.

0,2065 Grm. lieferten 0,1082 Grm. CO_2 und 0,0590 Grm. H_2O, entsprechend 14,3 % C und 3,13 % H.

Die Zusammensetzung des Salzes wird demgemäss durch die Formel $Cr(CHO_2)_3 . 2[Cr(CHO_2)_2OH] + 4^1/_2 H_2O$ ausgedrückt, welche verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Cr	26,8	26,58 %
C	14,3	14,30 „
H	3,06	3,13 „
O	55,83	55,99 „ (Differenz).

Lässt man das Salz so lange im Exsiccator stehen, bis sein Gehalt an Cr_2O_3 mit demjenigen des normalen Salzes zusammenfällt, so liefert es bei der Verbrennung folgende Zahlen.

0,500 Grm. hinterliessen 0,202 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 40,4 % Cr_2O_3 oder 27,74 % Cr.

0,3106 Grm. gaben 0,1728 Grm. CO_2 und 0,0790 Grm. H_2O, entsprechend 15,17 % C und 2,83 % H.

Diese Werthe stimmen annähernd auf die Formel:

$$Cr(CHO_2)_3 . 2[Cr(CHO_2)_2OH] + 3H_2O,$$

welche 28,1 % Cr, 15,0 % C und 2,67 % H verlangt.

Erwärmt man das über Schwefelsäure getrocknete Salz so lange auf 100°—110°, als eine Gewichtsabnahme stattfindet, so resultirt ein wasserarmes Salz, dessen Zusammen-

setzung der Formel: $Cr(CHO_2)_3 . [Cr(CHO_2)_2OH] + 1^1/_2 H_2O$ entspricht.

	Berechnet:	Gefunden: [1])
Cr	29,52	29,53 %
C	15,75	15,9 „
H	2,25	2,5 „
O	52,48	52,1 „ (Differenz).

Das an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknete Chromiformiat löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sowie in kochendem Alkohol von 96%. Die wässrige Lösung kann längere Zeit, ohne eine Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden. Sie röthet Lackmuspapier und wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie von Schwefelammonium in der Kälte nur langsam, schnell beim Erwärmen gefällt.

Zum Beizen von mit Alizarin auszufärbender Baumwolle lässt sich das ameisensaure Chromoxyd in gleicher Weise wie das essigsaure verwenden.

Stuttgart, im August 1894.

---

[1]) 0,257 Grm. hinterliessen 0,1105 Grm. Cr_2O_3 = 43,0% Cr_2O_3.
0,1600 Grm. gaben 0,0985 Grm. CO_2 und 0,0350 Grm. H_2O.

Redactionelle Bemerkung.

Auf Wunsch von Hrn. Dr. A. Stavenhagen wird mitgetheilt, dass seine Abhandlung: *Beiträge zur Kenntniss der Arsenite* Mitte September bei der Redaction eingegangen ist, jedoch wegen Mangels an Raum erst Anfang des Jahres 1895 erscheinen kann.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Zweiunddreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth des Glycogens;

von

F. Stohmann und R. Schmidt.

(Im Auszuge aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-phys. Classe, Sitzung vom 30. Juli 1894, vom Verfasser mitgetheilt.)

In der grossen Reihe von Kohlehydraten, deren Wärmewerthe in Abhdl. XXVI[1]) mitgetheilt sind, fehlt das Glycogen, welches uns zur Zeit der Ausführung jener Bestimmungen nicht zur Verfügung stand. Durch die Gefälligkeit des Hrn. Prof. von Voit sind wir in die Lage gekommen, diese Lücke ausfüllen zu können.

Ueber das Präparat sind uns folgende Mittheilungen gemacht:

„Es ist aus der Leber eines Kaninchens gewonnen, welchem vorher im Laufe von 24 Stunden 60 Grm. Rohrzucker in den Magen gebracht waren. Die Leber ist absichtlich nur mit Wasser ausgekocht, und nicht mit Alkalilauge behandelt worden. Es wurde zweimal, nach Zusatz von Salzsäure und Jodkalium-Quecksilberjodidlösung, mit Alkohol gefällt und dann noch einmal in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Das Trocknen geschah im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Das Pulver, etwa 6 Grm., ist noch nicht völlig trocken, aber stickstofffrei, die Drehung ist $\alpha_D = 197^0$".

Nachdem das blendend weisse Pulver mehrere Monate im luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte, wurde eine Bestimmung des Wärmewerthes vorgenommen. Dieselbe liess jedoch eine Zahl finden, welche mit der Zu-

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 305.

sammensetzung $C_6H_{10}O_5 . H_2O$ nicht in Einklang zu bringen war. Die Elementaranalyse ergab, nach Abzug von 0,045% Asche, welche direct ermittelt war, einen Kohlenstoffgehalt von 40,7%, während obige Formel einem Kohlenstoffgehalte von 40,0% entspricht. Der hier gefundene zu hohe Kohlenstoffgehalt, und dementsprechend der Wärmewerth, machte die Anwesenheit eines geringen Fettgehaltes wahrscheinlich. Es wurde daher das Präparat anhaltend mit wasserfreiem Aether im Soxhlet'schen Extractionsapparate behandelt. Durch Verdampfen der ätherischen Flüssigkeit wurde das Vorhandensein deutlich nachweisbarer Mengen von Fett constatirt. Nach der Beseitigung des Fettes wurde das Präparat zuerst bei 100° getrocknet und dann, bis zum gleichbleibenden Gewichte, bei einer Temperatur von 120° erhalten. Eine nochmalige Elementaranalyse vorzunehmen, war wegen Mangel an Substanz nicht möglich, war auch nicht erforderlich, da die Ermittelung des Wärmewerthes nicht den geringsten Zweifel an der Reinheit des durch das Trocknen entwässerten Glycogens aufkommen lassen konnte.

Die Verbrennungen wurden, wie immer, mit Sauerstoff in der Bombe, bei einem Drucke von 25 Atm., vorgenommen. Zur Sicherung der Entzündung wurde ein gewogenes Collodiumblättchen auf die zu verbrennende Pastille der Substanz gelegt. Das durch Trocknen von Aether befreite Collodium hat sich, nach unseren neueren Erfahrungen, als sehr zweckdienliches Hülfsmittel erwiesen, da es, schon in minimalsten Mengen, die Entzündung sicher überträgt und bei seinem geringen Wärmewerthe, wofür wir die von Berthelot ermittelte Zahl (2782 cal. pro Grm.) annehmen, eine sehr geringe Correction erforderlich macht.

In Folge einer kleinen Abänderung am Apparate ist eine neue Ermittelung des Wasserwerthes desselben erforderlich geworden. Dieselbe ist auf gleiche Weise vorgenommen, wie in Abhdl. XXX[1]) beschrieben, und ergab im Mittel von 19 mit drei verschiedenen Substanzen ausgeführten Bestimmungen den Werth von 2507,6 cal., bei Anwendung einer Wassermenge von 2075,3 Grm.

---

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, 606; dies. Journ. [2] 49, 102.

Bestimmung des Wärmewerthes.
des wasserfreien Glycogens $(C_6H_{10}O_5)x$ . . . 162x.

	Glycogen aschenfrei Grm.	Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$\vartheta_n - \vartheta_1 . W_a$ cal.
1.	0,5589	0,0011	18,1473	17,2059	0,9414	2507,6	2360,7
2.	0,6611	0,0010	18,1733	17,0616	1,1117	2507,6	2787,7

	Correction		
	für Fe cal.	für HNO_3 cal.	f. Collodium cal.
1.	9,1	5,4	3,1
2.	9,1	6,5	2,8

Wärmewerth

	des Glycogens cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	2343,1	4192,3	679,2	100,04
2.	2769,3	4188,9	678,6	99,96
	Mittel	4190,6	678,9	für Vol. u. Druck const.
			230,1	Bildungswärme.

Mit seinen, ihm unmittelbar vergleichbaren, Isomeren bildet daher das Glycogen folgende Reihe:

	Wärmewerth pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
Glycogen	4190,6 . . .	678,9
Cellulose	4185,4 . . .	678,0
Stärkemehl	4182,5 . . .	677,5.

Dreiunddreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und $C_8H_8O_3$;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

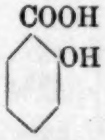
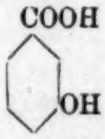
Während man früher annahm, dass isomere Körper von ähnlicher Constitution gleichen Wärmewerth besitzen, und dass die vorkommenden kleinen Verschiedenheiten auf Unvollkommenheiten der Methode zurückzuführen seien, haben wir bereits in Abhdlg. XVIII[1]) hervorgehoben, dass bei stellungsisomeren Säuren ein Unterschied zwischen den Ortho- und Paraverbindungen zu bestehen scheine. In Abhdlg. XX[2]) haben wir für eine ganze Reihe isomerer Säuren auf das Bestimmteste solche Verschiedenheiten festgestellt und haben daselbst den regelmässigen Zusammenhang der vorhandenen Abweichungen mit dem elektrischen Leitvermögen constatiren können, insofern als der höhere Wärmewerth der isomeren Säuren regelmässig einem höheren Leitvermögen entspricht. Dasselbe ist in Abhdlg. XXVI[3]) und XXX[4]) weiter ausgeführt. Aehnliche Beziehungen haben sich in vielen anderen Fällen erwiesen. Vorliegende Arbeit bezweckt eine weitere Behandlung desselben Gegenstandes. Sie umfasst eine vergleichende Untersuchung der Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und der Säuren von der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$. Von ersteren sind nur drei Glieder, die stellungsisomeren Oxybenzoësäuren, von letzteren ist aber eine grosse Zahl, nicht weniger als 10 stellungsisomere Oxytoluylsäuren, und ausserdem noch zahlreiche andere, bekannt. Die sämmtlichen Säuren der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ darzustellen und zu untersuchen, würde einen Aufwand von Arbeit verursacht haben, der kaum im Verhältnisse zu dem zu erwartenden Resultate gestanden haben würde. Wir haben uns daher damit begnügt, acht der dahin gehörenden Säuren zu bearbeiten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 144. [2]) Das. S. 358. [3]) Das. **45**, 339.
[4]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, 645 ff.; dies. Journ. [2] **49**, 99.

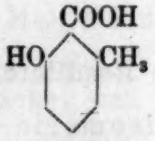
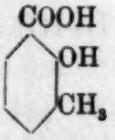
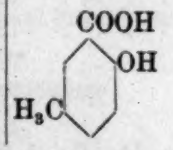
A) Säuren der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$, Oxybenzoësäuren. . . . 138.

Uebersicht der Säuren $C_7H_6O_3$.

		Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.	Elektrische Leitfähigkeit [1] K
O. Oxybenzoësäure Salicylsäure		727,1	137,9	0,102
M. Oxybenzoësäure		726,6	138,4	0,0087
P. Oxybenzoësänre		725,9	139,1	0,00286

B) Säuren der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$. . . . 152.

Uebersicht der Säuren $C_8H_8O_3$.

		Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.	Elektrische Leitfähigkeit K
O. Oxy-O.Toluylsäure		883,4	144,6	0,106 [2]
O. Oxy-M.Toluylsäure O. Kresotinsäure O. Homosalicylsäure		879,3	148,7	0,1018 [3]
Unsymm. O. Oxy-M. Toluylsäure P. Kresotinsäure P. Homosalicylsäure		880,1	147,9	0,00841 [3]

[1]) Nach den Bestimmungen von Ostwald, Zeit. phys. Chem. 3, 347.
[2]) Nach eigener Bestimmung.
[3]) Nach Messungen, welche Hr. Dr. Paul für uns ausgeführt hat.

		Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.	Elektrische Leitfähigkeit K
O. Oxy-P. Toluylsäure M. Kresotinsäure M. Homosalicylsäure		878,4	149,9	0,0684 [1])
P. Oxybenzoë-Methyläthersäure Anissäure		895,2	132,8	0,0032 [2])
Phenylglycolsäure Mandelsäure		890,9	137,1	0,0417 [2])
Glycolphenyläthersäure Phenoxylessigsäure		903,3	124,7	0,0756 [1])
O. Oxymethyl-Benzoësäure		887,8	142,2	0,015 [2])
O. Oxymethyl-Benzoësäureanhydrid Phtalid		884,7	74,3	—

Abgeleitete Resultate.

1. Einfluss der Stellungsisomerie auf den Wärmewerth und die Leitfähigkeit.

Oxybenzoësäuren und Benzoësäure.	Wärmewerth	Leitfähigkeit K
O. Oxybenzoësäure	727,1	0,1020
M. Oxybenzoësäure	726,6	0,0087
P. Oxybenzoësäure	725,9	0,00286
Benzoësäure [3])	771,7	0,0060 [4])

[1]) Nach Messungen, welche Hr. Dr. Paul für uns ausgeführt hat.
[2]) Bestimmungen von Ostwald (Zeit. phys. Chem. 3.)
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 128.
[4]) Nach Ostwald, Zeit. phys. Chem. 3, 246.

Oxytoluylsäuren und Toluylsäuren.	Wärmewerth	Leitfähigkeit K
O. Oxy-O. Toluylsäure	883,4	0,1060
O. Oxy-M. Toluylsäure	879,3	0,1018
Unsymm. O. Oxy-M. Toluylsäure	880,1	0,0841
O. Oxy-P. Toluylsäure	878,4	0,0684
O. Toluylsäure[1]	929,4	0,01200[2]
M. Toluylsäure	929,1	0,00514
P. Toluylsäure	927,4	0,00515

Die Wärmewerthe der drei Säurereihen zeigen daher genau übereinstimmendes Verhalten. Ohne Ausnahme haben die Ortho-Säuren den höchsten Wärmewerth, die Para-Säuren haben den geringsten Wärmewerth, die Meta-Säuren stehen zwischen beiden. Die beiden Oxy-M. Toluylsäuren sind sich nahezu gleich. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich im Leitvermögen. Dem höheren Wärmewerthe entspricht ein höheres Leitvermögen. Bei den beiden Oxy-M. Toluylsäuren ist zwar der Wärmewerth sehr annähernd gleich, jedoch ist das Leitvermögen der O. Oxy-M. Toluylsäure deutlich höher als bei der unsymm. O. Oxy-M. Toluylsäure. Ebenso wie das Leitvermögen der O. Oxybenzoësäure viel stärker ist als das der Benzoësäure, so ist auch das der Oxy-O. Toluylsäure 9 Mal grösser als das der O. Toluylsäure. Während aber das Leitvermögen der M. Oxybenzoësäure nur wenig grösser, das der P. Oxybenzoësäure dagegen geringer als das der Benzoësäure ist, so ist das der entsprechenden Oxytoluylsäuren bei der Meta-Säure um 18 Mal, bei der Para-Säure um 13 Mal höher als bei den Toluylsäuren. Wir begnügen uns mit dem Nachweise dieser Thatsache, den weiteren Verfolg Anderen überlassend.

2. Beziehungen der Säuren zu den Oxysäuren.

Vergleichen wir den Wärmewerth der Säuren mit dem der Oxysäuren, so ergeben sich folgende Differenzen:

Benzoësäure	771,7	44,6 Cal.
O. Oxybenzoësäure	727,1	
Benzoësäure	771,7	45,1 Cal.
M. Oxybenzoësäure	726,6	

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 133.
[2]) Nach Ostwald.

Benzoësäure	771,7	45,8 Cal.
P. Oxybenzoësäure	725,9	
O. Toluylsäure	929,4	46,0 Cal.
O. Oxy-O. Toluylsäure	883,4	
M. Toluylsäure	929,1	49,8 Cal.
O. Oxy-M. Toluylsäure	879,3	
M. Toluylsäure	929,1	49,0 Cal.
Uns. O. Oxy-M. Toluylsäure	880,1	
P. Toluylsäure	927,4	49,0 Cal.
O. Oxy-P. Toluylsäure	878,4	

Durch Einführung eines Sauerstoffatomes wird daher der Wärmewerth der Säuren im Betrage von 44,6 bis 49,8 Cal. verringert, und zwar macht sich diese Verringerung bei den Oxytoluylsäuren in höherem Maasse als bei den Oxybenzoësäuren geltend. Bei ersteren liegt sie innerhalb der Grenzen von 46,0 bis 49,8 Cal., während sie bei den Oxybenzoësäuren nur 44,6 bis 45,8 Cal. beträgt.

Die gleiche Reaction, wie hier bei Bildung der Oxysäuren, findet statt bei der Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in den dazu gehörenden Alkohol und das zugehörige Phenol. In beiden Fällen wird ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Der thermische Werth dieser Reaction beträgt nach Abhdlg. XXVI[1]) bei den Alkoholen und Phenolen durchschnittlich 44,7 Cal.

3. Homologie.

Zwischen den homologen Säuren haben wir folgende Beziehungen:

Benzoësäure	771,7	157,7 Cal.
O. Toluylsäure	929,4	
Benzoësäure	771,7	157,4 Cal.
M. Toluylsäure	929,1	
Benzoësäure	771,7	155,7 Cal.
P. Toluylsäure	927,4	

Bei den festen, einbasischen aliphatischen Säuren beträgt nach Abhdlg. XXX[2]) die Zunahme des Wärmewerthes in der homologen Reihe 156,6 Cal. Eine gleiche Regelmässigkeit,

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 349.

[2]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, S. 627.

wie bei den aliphatischen Säuren, ist hier nicht zu erwarten, da die Stellung, welche die Methylgruppe zur Carboxylgruppe einnimmt, einen verschiedenen Wärmewerth der Säuren bedingt. Dem entsprechend beträgt die Zunahme des Werthes:

bei der Orthostellung	157,7 Cal.
bei der Metastellung	157,4 „
bei der Parastellung	155,7 „

Beim Vergleiche der Oxytoluylsäuren mit der Salicylsäure ergeben sich folgende Beziehungen:

Salicylsäure	727,1	156,3 Cal.
O. Oxy-O. Toluylsäure . .	883,4	
Salicylsäure	727,1	152,2 Cal.
O. Oxy-M. Toluylsäure . .	879,3	
Salicylsäure	727,1	153,0 Cal.
Uns. O. Oxy-M. Toluylsäure	880,1	
Salicylsäure	727,1	151,3 Cal.
O. Oxy-P. Toluylsäure . .	878,4	

Je nach der Werthverminderung, welche die Oxy-Gruppen an sich verursachen, macht sich daher auch hier die durch Aufnahme der Methylgruppe verursachte Zunahme des Wärmewerthes auf sehr verschiedene Weise geltend.

4. Anissäure.

a) Bildung. — Anissäure kann als eine Benzoësäure, in welcher das in Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch eine Methoxylgruppe vertreten ist, oder auch als ein carboxylirtes Anisol betrachtet werden.

Nach Abhdlg. XXVIII[1]) beträgt der Vertretungswerth der Methoxylgruppe 128,0 Cal. Wenn der Werth dieser Gruppe bei den Säureäthern der gleiche wie bei den Aethern ist, so wird hiernach der Werth der Methoxyl-Benzoësäure, oder der Anissäure:

Benzoësäure	771,7 Cal.
Methoxyl	128,0 „
	899,7 Cal.

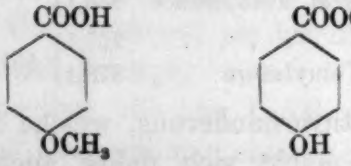
Gefunden ist der Werth der Anissäure zu 895,2 Cal. Der Werth der Methoxylgruppe in der Anissäure ergiebt sich hiernach zu 123,5 Cal.

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1892, S. 334; dies. Journ. [2] **46**, 541.

Der Wärmewerth für flüssiges Anisol, Methyl-Phenyläther, ist nach Abhdlg. XXVIII[1]) 905,5 Cal. Nimmt man die Schmelzwärme dieses Aethers zu 30 cal. für 1 Grm. an, so wird der Wärmewerth des festen Methyl-Phenyläthers 902,3 Cal. Nimmt man weiter den Werth der Carboxylgruppe gleich der Differenz von festem Benzol und Benzoësäure = — 5,6 Cal., so berechnet sich der Werth der Anissäure:

Methyl-Phenyläther (fest)	902,3 Cal.
Carboxyl	—5,6 „
Anissäure	896,7 Cal.
Anissäure gefunden . .	895,2 „

b) Isomerie. — Die Isomerie der Anissäure und des P. Oxybenzoësäure-Methylesters ergiebt sich aus den Structurformeln:



Die Wärmewerthe beider sind:

Anissäure	895,2 Cal.
P. Oxybenzoësäure-Methylester[2])	896,0 „

Beide unterscheiden sich dadurch von einander, dass das Methyl in der Anissäure ein Wasserstoffatom in der Hydroxylgruppe, unter Bildung einer Aethersäure, ersetzt, während das Methyl im P. Oxybenzoësäure-Methylester den Wasserstoff der Carboxylgruppe vertritt. Beide Verbindungen haben so gut wie gleichen Wärmewerth und dieses zeigt, dass beide Reactionen thermisch gleichwerthig sind.

Die Entstehung der Anissäure aus P. Oxybenzoësäure und Methylalkohol entspricht der Bildungsgleichung:

$$C_7H_6O_3 + CH_4O = C_8H_8O_3 + H_2O + 1{,}3 \text{ Cal.}$$
$$725{,}9 + 170{,}6 = 895{,}2 + 1{,}3 \text{ „}$$

Die Entstehung des Esters entspricht dagegen der Gleichung:

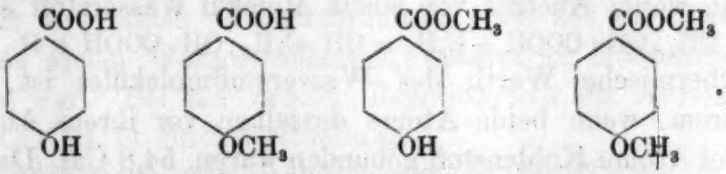
$$C_7H_6O_3 + CH_4O = C_8H_8O_3 + H_2O + 0{,}5 \text{ Cal.}$$
$$725{,}9 + 170{,}6 = 896{,}0 + 0{,}5 \text{ „}$$

Beide Reactionen verlaufen daher unter geringem Energieverluste, sie sind exotherm.

---

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1892, S. 325; dies. Journ. [2] **46**, 533.
[2]) Abhdlg. XX: dies. Journ. [2] **40**, 344.

c) Werth der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe. — Anissäure unterscheidet sich vom P. Oxybenzoësäure-Methylester dadurch, dass ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt ist, während im P. Oxybenzoësäure-Methylester ein Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe durch Methyl vertreten ist. Die gleiche Verschiedenheit, wie im letzteren Falle, findet statt zwischen Anissäure und Anissäure-Methylester. In Structurformeln ausgedrückt haben wir:



Diesem entsprechen folgende Wärmetönungen:

P. Oxybenzoësäure	725,9	169,3 Cal.
Anissäure	895,2	
P. Oxybenzoësäure	725,9	170,1 Cal.
P. Oxybenzoësäure-Methyl .	896,0	
Anissäure	895,2	174,1 Cal.
Anissäure-Methyl	1069,3	
P. Oxybenzoësäure-Methyl .	896,0	173,3 Cal.
Anissäure-Methyl	1069,3	

In allen diesen Reactionen tritt das Methyl in Verbindung mit einem Sauerstoffatome und es wird dadurch der Wärmewerth der entsprechenden Verbindung im Mittel um 171,7 Cal. erhöht.

Der thermische Werth der Methylgruppe ist daher ein sehr verschiedener, je nachdem das Methyl an ein Kohlenstoff-, an ein Stickstoff-, oder an ein Sauerstoffatom gelagert wird. Derselbe beträgt:

156,6 Cal. bei Anlagerung an ein Kohlenstoffatom, in den aliphatischen Säuren (Abhdlg. XXX)[1];

151,3 bis 157,7 Cal. in den isomeren Säuren der aromatischen Reihe (s. S. 392 u. 393);

166,6 Cal. bei Anlagerung an ein Stickstoffatom, Glycocoll und Sarkosin (Abhdlg. XXV[2]) und XXXI[3]);

171,7 Cal. bei Anlagerung an ein Sauerstoffatom.

---

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, S. 627.
[2]) Dies. Journ. [2] **44**, 394.
[3]) Ber. kön. sächs. Ges. 1894, S. 57; dies. Journ. [2] **49**, 490.

Ganz ähnliche Verhältnisse sind von uns für die $CH_2.COOH$-Gruppe bei der Bindung an Kohlenstoff und Stickstoff beobachtet (Abhdlg. XXXI)[1]) und hinsichtlich der Sauerstoffbindung dieser Gruppe werden wir Gleiches unten bei der Phenoxylessigsäure nachweisen.

5. Bildung der Phenylglycolsäure, Mandelsäure.

Die Mandelsäure, als phenylirte Glycolsäure, kann man ableiten von einem Molekül Glycolsäure und einem Molekül Benzol, wobei Austritt von einem Molekül Wasserstoff erfolgt:

$$CH_2.OH.COOH + C_6H_6 = CH.C_6H_5.OH.COOH + H_2.$$

Der thermische Werth des Wasserstoffmoleküles ist, nach Früherem, wenn beide Atome desselben vor ihrem Austritte an zwei Atome Kohlenstoff gebunden waren, 54,8 Cal. Darnach ergiebt sich die Verbrennungswärme der Mandelsäure aus der Summe der Werthe der Glycolsäure und des Benzols, vermindert um den Werth des Wasserstoffmoleküls:

1 Mol. Glycolsäure . . .	166,7 Cal.
1 Mol. Benzol (fest) . .	777,3 „
	944,0 Cal.
	−54,8 „
1 Mol. Mandelsäure . .	889,2 Cal.
Gefunden	890,9 „

Andererseits ergiebt sich, aus dem Vergleiche der Summe der Wärmewerthe des Anfangssystemes und dem gefundenen Werthe der Mandelsäure, der thermische Werth des bei der Reaction entstehenden Wasserstoffmoleküls:

$CH_2.OH.COOH + C_6H_6$	944,0 Cal.
$CH.C_6H_5.OH.COOH$.	890,9 „
	53,1 Cal.

6. Bildung der Phenoxylessigsäure, $C_6H_5O.CH_2COOH$.

Man kann die Phenoxylessigsäure ableiten von einem Molekül Phenol und einem Molekül Essigsäure unter Austritt von einem Molekül Wasserstoff:

$$C_6H_5OH + CH_3COOH = C_8H_8O_3 + H_2.$$

Oder was dasselbe ist: aus einem Molekül Phenol durch Ersatz eines Hydroxylwasserstoffs durch die Atomgruppe $CH_2.COOH$:

$$C_6H_5OH - H + CH_2COOH = C_8H_8O_3.$$

Die gleiche Reaction ist Gegenstand unseres Studiums in Abhdlg. XXXI[2]) gewesen.

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1894, S. 60; dies. Journ. [2] **49**, 492.
[2]) Ber. kön. sächs. Ges. 1894, S. 49; dies. Journ. [2] **49**, 484.

Dort hatten wir beim Vergleiche der drei Glycolaminsäuren gefunden, dass mit der Entstehung der Diglycolaminsäure aus Glycolaminsäure und Essigsäure, und mit Entstehung der Triglycolaminsäure aus Diglycolaminsäure und Essigsäure, jedesmal unter Abspaltung von H_2, ein Energieverlust von 44 Cal. verbunden sei; sowie, dass die Substitution eines Wasserstoffatomes durch die Atomgruppe $CH_2.COOH$ einen Energiegewinn von 162,7 Cal. bedinge.

Bei diesen beiden Reactionen erfolgt bei der ersten der Austritt von einem Wasserstoffatome, welches an Stickstoff, und von einem Wasserstoffatome, welches an Kohlenstoff gebunden war. Bei der zweiten Reaction tritt die Atomgruppe $CH_2.COOH$ in Stickstoffbindung.

Andererseits war nachgewiesen, in Bestätigung früherer Erfahrungen, dass mit dem Austritte von H_2, von denen jedes Wasserstoffatom an ein gesättigtes Kohlenstoffatom gebunden war, ein Energieverlust von 54,8 Cal. erfolge und, dass die Substitution von einem Wasserstoffatom durch die Atomgruppe $CH_2.COOH$ einen Energiegewinn von 150,9 Cal. herbeiführe, wenn die Anlagerung dieser Atomgruppe an ein Kohlenstoffatom erfolgt.

Bei der Bildung der Phenoxylessigsäure finden die gleichen Reactionen statt, mit dem Unterschiede, dass von dem austretenden Moleküle Wasserstoff das eine Atom an Sauerstoff, das andere dagegen an Kohlenstoff gebunden war, und dass die Anlagerung der Atomgruppe $CH_2.COOH$ an ein Sauerstoffatom erfolgt. — Nun ist der Wärmewerth von:

1 Mol. Phenol	732,5 Cal.
1 Mol. Essigsäure (fest) .	206,7 „
	939,2 Cal.
1 Mol. Phenoxylessigsäure	903,3 „
1 Mol. Wasserstoff . . .	35,9 Cal.

Da der thermische Werth von einem an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome $\frac{54,8}{2} = 27,4$ Cal. beträgt, so ergiebt sich nach Früherem der thermische Werth eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomes zu 16,6 Cal. und aus Obigem ergiebt sich der thermische Werth von einem an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatom zu 35,9—27,4=8,5 Cal.

Angenähert verhalten sich diese Werthe wie 3:2:1.

Aus dem Vergleiche der Wärmewerthe der Phenoxylessigsäure und des Phenols ergiebt sich unmittelbar der Werth der Substitution $-H + CH_2.COOH$:

Phenoxylessigsäure . . .	903,3	Cal.
Phenol	732,5	„
	170,8	Cal.

Während daher nach Früherem der thermische Werth der gleichen Substitution

150,9 Cal. beträgt, wenn die Atomgruppe $CH_2.COOH$ in Kohlenstoffbindung tritt, und

162,7 Cal. beträgt, wenn die gleiche Atomgruppe in Stickstoffbindung tritt, so ergiebt obiges Resultat den Werth

170,8 Cal., wenn die gleiche Atomgruppe in Sauerstoffbindung tritt.

Ob diese in der aromatischen Reihe gewonnene Zahl in der aliphatischen Reihe denselben Werth behält, darüber wird die Untersuchung der Methoxyl- und Aethoxyl-Essigsäure, die uns gegenwärtig beschäftigt, Licht verbreiten.

Ist der thermische Werth der Reactionen in beiden Reihen gleich, so lässt sich auch der Wärmewerth der Oxyphenyl-Essigsäuren vorhersagen. Diese leiten sich vom Phenol durch Substitution eines Benzolwasserstoffes durch $CH_2.COOH$, also durch Anlagerung dieser Atomgruppe an ein Kohlenstoffatom ab und darnach muss der Werth dieser Säuren, abgesehen von dem Einflusse der Stellungs-Isomerie, $732,5 + 150,9 = 883,4$ Cal. sein. Auch hierüber wird eine in Angriff genommene Untersuchung Auskunft geben.

Stellen wir die oben S. 395 für die Methylgruppe bei der Bindung an verschiedenartige Atome gefundenen Werthe mit den hier für die $CH_2.COOH$-Gruppe ermittelten Werthen zusammen, so ergeben sich folgende Reihen:

	CH_3	$CH_2.COOH$	
An C	156,6	150,9	Cal.
An N	166,6	162,7	„
An O	171,7	170,8	„

Es ergeben sich daher in beiden Reihen gleiche Beziehungen und wir können daher folgern:

einem Kohlenstoffatome, welches in einfache Stickstoffbindung tritt, muss eine Energiemenge von 10 bis 12 Cal. mehr zugeführt werden, als erforderlich

ist, um ein Kohlenstoffatom mit einem zweiten Kohlenstoffatome durch einfache Bindung zu vereinen

und

einem Kohlenstoffatome, welches in Sauerstoffbindung tritt, muss eine Energiemenge von 15 bis 20 Cal. mehr zugeführt werden, als erforderlich ist, um ein Kohlenstoffatom mit einem zweiten Kohlenstoffatome durch einfache Bindung zu vereinen.

Von der Mandelsäure unterscheidet sich die Phenoxylessigsäure dadurch, dass das Phenyl in ersterer an ein Kohlenstoffatom, in letzterer dagegen an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Dieser Verschiedenheit entspricht der höhere Wärmewerth und das höhere Leitvermögen, oder, was dasselbe ist, die höhere chemische Energie der Phenoxylessigsäure:

Phenoxylessigsäure . .	903,3 Cal. . .	0,0756 *K*
Mandelsäure	890,9 „ . .	0,0417 *K*.

Der Wärmewerth der Phenoxylessigsäure liegt um 12,4 Cal. höher als der der Mandelsäure, die chemische Energie der Phenoxylessigsäure ist fast doppelt so gross wie die der Mandelsäure.

7. Bildung der Oxymethylbenzoësäure.

Ebenso wie die Mandelsäure aus 1 Mol. Glycolsäure und 1 Mol. Benzol, und ebenso wie die Phenoxylessigsäure aus 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Essigsäure, unter Austritt von je 1 Mol. Wasserstoff abgeleitet ist, so ist die Oxymethylbenzoësäure aus einem Moleküle Benzoësäure und einem Moleküle Methylalkohol unter Abspaltung von einem Moleküle Wasserstoff abzuleiten:

$$C_6H_5 . COOH + HCH_2OH = C_6H_4\begin{cases} COOH \\ CH_2OH \end{cases} + H_2.$$

Da im Anfangssysteme beide Atome des Wasserstoffmoleküles an Kohlenstoff gebunden sind, so ist der thermische Werth des Wasserstoffmoleküles nach Früherem 54,8 Cal. und darnach berechnet sich der Wärmewerth der Säure folgendermassen:

1 Mol. Benzoësäure	771,7 Cal.
1 Mol. Methylalkohol . . .	170,6 „
	942,3 Cal.
	−54,8 „
1 Mol. Oxymethylbenzoësäure	887,5 Cal.
Gefunden	887,8 „

Andererseits lässt sich durch Subtraction des Werthes der Benzoësäure von dem Werthe der Oxymethylbenzoësäure auch der Werth der Reaction

$$-H + CH_2OH$$

ermitteln. Derselbe ergiebt sich folgendermassen:

Oxymethylbenzoësäure . . .	887,8 Cal.
Benzoësäure	771,7 „
$-H + CH_2OH$	116,1 Cal.

Den thermischen Werth dieser Reaction haben wir früher, Abhdlg. XXVI[1]), aus dem Werthe der CH_3-Gruppe und dem der OH-Gruppe abgeleitet und denselben als innerhalb der Grenzwerthe von 109,6 bis 117,1 Cal. liegend bezeichnet. Hierfür haben wir vollste Bestätigung beim Vergleiche der mehrsäurigen Alkohole und der Pentosen und Hexosen gefunden. Unsere hier ermittelte Zahl liefert den Beweis dafür, dass die Reaction auch bei der Bildung der Aethersäuren thermisch in gleichem Sinne verläuft.

8. Anhydridbildung der Oxymethylbenzoësäure.

Es ist bekannt, dass die Oxymethylbenzoësäure sich ungemein leicht in ihr Anhydrid, das Phtalid, verwandelt. Sie geht nach Collan[2]) in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 25° vollkommen in Phtalid über. Dieser autokalytische Process findet vom thermochemischen Standpunkte seine vollständige Bestätigung. Es ist der Wärmewerth:

Oxymethylbenzoësäure . . .	887,8 Cal.
Phtalid	884,7 „

Der Vorgang der Anhydridbildung ist daher hier exotherm, er erfolgt, wie überall beim Uebergange labiler Verbindungen in die stabile Form, unter Energieverlust, während die Anhydridbildung bei der Benzoësäure, der Phtalsäure und anderen Säuren endotherm verläuft, d. h. eine Zufuhr von Energie erfordert, wie von uns für Benzoësäure in Abhdlg. XIII[3]), und für Phtalsäure in Abhdlg. XVIII[4]) erwiesen worden ist, und wie sich aus Berthelot's Angaben[5]) über die Bildungswärme der Essigsäure und deren Anhydrides ergiebt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 351.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **10**, 130.
[3]) Dies. Journ. [2] **36**, 12. [4]) Das. **40**, 152.
[5]) Mécanique chimique **1**, 407.

Ueber Abkömmlinge des Auramins;

von

J. Finckh und M. Schwimmer.

Der als „Auramin“ in den Handel kommende Farbkörper wird seit nahezu einem Decennium fabrikmässig erzeugt und spielt in der Farben-Industrie noch immer eine bedeutende Rolle. Man bedient sich des Auramins zum Gelbfärben namentlich mit Tannin gebeizter Baumwolle.

Der Entdeckungsverhältnisse des Auramins, dessen Einführung in die Technik durch die Arbeiten von Kern (im Verein mit H. Caro) ermöglicht wurde, gedenkt eingehend W. Fehrmann[1]) und besonders C. Gräbe[2]), dem bezügliche Acten zu Gebote standen.

Besonderes Interesse bot die eingehende Untersuchung der Auraminderivate mit amidirten, beziehungsweise basichen Substituenten, dann die Untersuchung der noch nicht besprochenen Diauramine (das sind Körper mit zwei Molekularresten von Auramin), ferner die Kenntniss von Abkömmlingen des Auramins mit Säureradicalen, sowie von solchen mit senföl- oder harnstoffartigem Charakter.

Die im Folgenden mitgetheilte Arbeit ist, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz schon vor einigen Jahren von dem Einen von uns (Schwimmer) angefangen und nach dessen Abreise von Zürich und einer längeren Unterbrechung von dem Andern (Finckh) wieder aufgenommen worden; hierbei wurde sie zunächst durchaus revidirt, dann vielfach ergänzt und weiter ausgeführt. Sie hat nun zwar einen normalen Abschluss noch nicht gefunden, aber bei den einmal gegebenen Umständen lässt sich an ihre weitere Fortsetzung nicht denken und wird daher die Veröffentlichung nicht länger zurückgehalten. Da die beiderseitigen Resultate vielfach in einander übergreifen und sich gegenseitig stützen, lassen sie sich nicht wohl auseinander ziehen, und so ist die gemeinschaftliche Publication nothwendig geworden.

Vor dem Eintreten in die eigentliche Untersuchung mögen

[1]) Ber. 20, 2844. [2]) Das. S. 3260.

uns einige Bemerkungen über das hauptsächlichste Ausgangsmaterial, die

Auraminbase[1]: $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C.NH$

gestattet sein.

Das meiste von uns benutzte Auramin konnten wir durch gütige Vermittlung des Hrn. Prof. Dr. Victor Merz von der „Actiengesellschaft für chemische Industrie“ in Basel erhalten als ein schwefelgelbes, körniges Pulver vom richtigen Schmelzpunkt 136°.

Doch stellten wir uns die Farbbase auch selbst dar aus käuflichem Handelsauramin (salzsaures Auramin), welches mit Wasser zu einem Brei angerührt und dann unter Eiskühlung mit wässrigem Ammoniak versetzt wurde. Die goldgelben Blättchen wichen sofort schwach gelblichen Flocken; diese wurden gewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Längeres Erhitzen bis zum Sieden muss vermieden werden, um der Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon vorzubeugen.

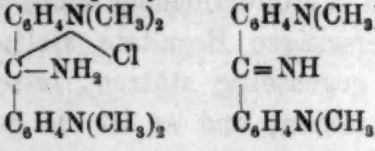
Die Base wurde aus warmer, stark concentrirter, alkoholischer Lösung in den von Fehrmann[2]) erwähnten citronengelben Blättchen erhalten, hingegen aus kalt gesättigter, alkoholischer Lösung — bei freiwilligem Eindunsten — in grossen, honiggelben, stark glänzenden, anscheinend rhombischen Säulen. Beide Krystallformen geben übereinstimmend ein hellgelbes und bei 135°—136° schmelzendes Pulver; die Schmelze ist rothgelb.

Da das Molekulargewicht der Auraminbase noch nicht festgestellt worden ist, so haben wir es nach dem kryoskopischen Verfahren, unter Anwendung von Naphtalin[3]), bestimmt.

---

[1]) Nach einer unlängst in diesem Journal [2] **47**, 401 erschienenen Abhandlung von A. Stock: „Zur Kenntniss der Auramine“ leiten sich diese (hier als Salze der Auraminbase aufgefasst) von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ab, dass einer der Benzolkerne durch eine Amidogruppe ersetzt wird. Die Base selbst wird dagegen wie bisher betrachtet als Tetramethyldiamidoimidophenylmethan.

Beispielsweise Formeln:



[2]) Ber. **20**, 2849.

[3]) Bei den Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalin, nach der Gefrierpunktsmethode von Raoult-Piktet, wurde die Temperatur des Kühlgefässes stets auf 72°—74° gehalten. — Molekulardepression für Naphtalin zu 70 angenommen.

Molekulargewicht:

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3$:
266,5	267,6 (Mittel 267,1)	267.

Das Auramin ist in Wasser unlöslich, in warmem Aether und schmelzendem Naphtalin ziemlich reichlich, in Alkohol leicht löslich. Die Solutionen zeigen orangegelbe Farbe.

Approximative Löslichkeitsbestimmung[1]):

100 Ccm. Alkohol (96 procent. T.) lösen bei 20° 7,0 Grm. Auramin.
100 „ Aether „ „ 20° 2,31 „ „ .

Die amidirten Phenylauramine und ebenso die Phenylendiauramine sind noch unbekannt.

Wir besprechen hier die beiden Para- sowie Orthoverbindungen.

p-Amidophenylauramin,

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4NH_2 = C_{23}H_{26}N_4$.

Molekulare Mengen von gepulverter Auraminbase und p-Phenylendiamin (z. B. 10 Grm. und 4 Grm.)[2]) wurden im Oelbad und in einem Kölbchen langsam erwärmt; die Thermometerkugel befand sich in der Mischung selbst. Bei etwa 60° machte sich Ammoniak schwach bemerkbar, sowie ein Zusammenballen und Dunkelwerden der Mischung; sie bildete wenig höher eine dicke, gelbrothe Schmelze, welche bei 90° unter reichlicher Ammoniakentwicklung leicht beweglich wurde. Die Gasentwicklung nahm dann rasch ab und verschwand gänzlich, als die Schmelze bei 115°—120° zu einem festen, körnig krystallinischen, braungelben Körper erstarrte. Zugleich sublimirte etwas p-Phenylendiamin. — Versuchsdauer etwa 1 Stunde.

Die erkaltete Masse wurde gepulvert und mit Aether ausgewaschen, um noch unverändertes Auramin und p-Phenylendiamin zu entfernen; der gelbroth gefärbte Waschäther

---

[1]) Behufs einer expeditiven, allerdings nur annähernden Bestimmung der Löslichkeit eines Körpers wurden jeweilen 3—6 Ccm. der betreffenden gesättigten Solution mittelst entsprechender Pipette in ein tarirtes Uhrglas übergehoben, verdunstet, und der Rückstand gewogen.

[2]) p-Phenylendiamin wurde durch Uebersättigen einer warmen, wässrigen Lösung des käuflichen Chlorhydrats mit concentrirtem wässrigem Ammoniak krystallinisch-pulverig abgeschieden, dann durch Umlösen aus siedendem Benzol so gut als rein in nahezu weissen, feinen Blättchen vom Schmelzp. 139°—140° (angegeben 140°) erhalten.

hinterliess nur geringe Mengen dieser Stoffe. Durch rückfliessend kochenden starken Alkohol ging die nicht aufgenommene Substanz so gut wie vollständig in Lösung. Diese lieferte beim Erkalten gelbe, glänzende Schüppchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Alkohol-Benzolmischung constant schmolzen.

Wie Erwartet, stimmten die Analyse des bei 100°—110° getrockneten Präparats und sein Molekulargewicht auf amidirtes Phenylauramin.

		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{23}	276	77,09	76,84	77,00 %
H_{26}	26	7,26	7,50	7,24 „
N_4	56	15,65	15,69 %	—
	358	100,00	100,03 %.	

Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalin:

Gefunden:		Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4$:
343	360,5 (Mittel 352)	358.

Gleichung für die Umsetzung des Auramins mit p-Phenylendiamin:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NH + H_2N.C_6H_4.NH_2 = NH_3 + [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NC_6H_4.NH_2.$$

Das p-Amidophenylauramin bildet goldgelbe bis braungelbe, glänzende, kleine Schüppchen vom Schmelzp. 221°—222°. In Wasser und Aether ist es so zu sagen unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich spurenweise, in warmem mässig, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol und auch reichlich in geschmolzenem Naphtalin.

Löslichkeitsbestimmung:

100 Ccm. bei 20° gesättigter benzolischer Lösung hinterliessen 1,55 Grm. der Base.

100 Ccm. alkoholische Lösung (96 procent. T.) hinterliessen 0,43 Grm. der Base.

Die Ausbeute an diesem Auramin ist sehr befriedigend, wenn beim Schmelzprocess für möglichsten Ausschluss der Luftfeuchtigkeit gesorgt wird.

10 Grm. Auramin und 4 Grm. p-Phenylendiamin lieferten 11,5 Grm.
15 „ „ „ 6 „ „ „ 16,0 „

reines p-Amidophenylauramin, was 80 %—85 % der theoretischen Menge gleichkommt.

Die Amidophenylbase ist etwas beständiger als das Auramin selbst, indem sie sich aus kochendem Alkohol ohne jegliche Zersetzung umkrystallisiren lässt. Versetzt man jedoch diese Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure, so tritt Rothfärbung, aber sehr bald darauf Entfärbung ein. Die klare Flüssigkeit scheidet nun mit überschüssigem Ammoniak einen flockigen, gelblichweissen Körper ab, welcher aus warmem Benzol in silberglänzenden, weissen Blättchen krystallisirt und hierdurch, sowie durch seinen Schmelzp. (172°—173°, wie von Fehrmann[1]) und Gräbe[2]) angegeben) als Tetramethyldiamidobenzophenon erkannt wird.

Spaltungsgleichung:

$$\underbrace{[(CH_3)_2NC_6H_4]_2{=}C{=}NC_6H_4NH_2}_{\text{p-Amidophenylauramin}} + H_2O = \underbrace{[(CH_3)_2NC_6H_4]_2{=}CO}_{\text{Tetramethyldiamidobenzophenon}} + \underbrace{C_6H_4(NH_2)_2}_{\text{p-Phenylendiamin.}}$$

Hydrochlorat des p-Amidophenylauramins, $C_{23}H_{26}N_4 . HCl$.

In eine kalte benzolische Lösung des p-Amidophenylauramins wurde trockner Chlorwasserstoff geleitet. Sofort begann die Bildung eines rothen, flockigen Niederschlages, welcher sich zusammenballte, dann abfiltrirt und mit Benzol und Aether gewaschen wurde. Wir stellten ferner die gleiche Verbindung auch analog dar, wie Fehrmann sein salzsaures Phenylauramin.[3])

Gleich molekulare Mengen Handelsauramin und p-Phenylendiamin (z. B. 10 Grm. und 3,6 Grm.) wurden im Oelbad erhitzt. Schon bei 50° bis 55° entwickelte sich langsam, mit steigender Temperatur rascher, Ammoniak; gegen 90° bildete die Mischung eine rothbraune, dicke Schmelze. Von 110° an war die Ammoniakentwicklung — bei der einmal eingehaltenen Art des Erhitzens — nur noch schwach und hörte gegen 160° gänzlich auf. Zeitdauer bis dahin $^3/_4$ Stunde. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, metallisch glänzenden, dunkeln Masse.

Diese wurde gepulvert, mit Aether extrahirt und dann mit absolutem Alkohol gekocht. Bis auf sehr wenig Rückstand

[1]) Ber. 20, 2845. [2]) Das. S. 3262. [3]) Das. S. 2850.

ging mit dunkelrother Farbe Alles in Lösung. Das stark eingeengte Filtrat schied das salzsaure Salz der amidophenylirten Base als eine grünglänzende, compakte Masse aus, die ein rothbraunes Pulver lieferte.

Chlorgehalt des exsiccatortrocknen Präparats:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4HCl$:
Cl	8,45	8,74	8,99 %.

Die Salzsäureverbindung war nie krystallisirt zu erhalten. — Sie löst sich mässig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, sehr wenig in Benzol, nicht in Aether und Petroläther. Gegen 200° sintert die salzsaure Verbindung, bei 224° schmilzt sie und zersetzt sich unter reichlichem Ausstossen gelber, empyreumatisch riechender Dämpfe. Ihre dunkelrothe, wässrige Lösung entfärbt sich bei ein- bis zweistündigem Kochen fast vollständig. Dabei entsteht reichlich Tetramethyldiamidobenzophenon. Schmelzpunkt des rein dargestellten Ketons 172°—173°.

Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{26}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Vermischt man wässrige Lösungen von salzsaurem Amidophenylauramin und Platinchlorid, so entsteht augenblicklich ein rother, flockiger Niederschlag. Derselbe wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Platingehalt:

	Gefunden:		Berechnet für obige Formel:
Pt	17,30	17,14	17,27 %.

Das trockne Platindoppelsalz bildet ein dunkelbraunrothes, körniges Pulver. In Wasser ist es nicht und in Alkohol schwer löslich. Die eingeengte Lösung schied keine Krystalle aus, sondern blos ein dunkelbraunes Pulver.

Pikrat des p-Amidophenylauramins, $C_{23}H_{26}N_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen von p-Amidophenylauramin und Pikrinsäure färbten sich nur dunkelroth; auf Zusatz von viel Wasser entstand aber ein flockiger, rother Niederschlag, der gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. — Dampft dagegen eine benzolische Lösung obiger Ausgangsstoffe auf dem Wasserbade langsam ein, so scheidet sich das Pikrat in rubinrothen, nierenförmig, glaskopfartigen,

indessen nicht unkrystallinischen Gebilden aus, welche ein scharlachrothes Pulver liefern.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{29}	348	59,28	59,37 %
H_{29}	29	4,94	5,44 „
N_7	98	16,69 %	—
O_7	112	19,09 „	—
	587	100,00 %.	

Bestimmung der Base:

Menge der aus dem Pikrat mit Ammoniak frei gemachten, schwefelsäuretrocknen Base 61,69 %, berechnet 60,99 %.

Das pikrinsaure Salz erwies sich als in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, in warmem Alkohol und kaltem Benzol mittelmässig, in warmem Benzol dagegen reichlich löslich. Schmelzp. 185°—186° (corr.).[1]) Bei etwa 200° tritt Gasentwicklung und Verkohlung ein.

Diacetylverbindung des p-Amidophenylauramins, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NC_6H_4N(C_2H_3O)_2 = C_{27}H_{30}N_4O_2$.

p-Amidophenylauramin wurde mit stark überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht zu anhaltend, etwa 10 Minuten lang, auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs löste sich das Auramin mit zinnoberrother Farbe, bald aber dunkelte die Flüssigkeit und wurde zuletzt bräunlichroth. Durch überschüssiges Wasser erfolgte keine Fällung, dagegen mit viel Sodalösung, resp. es färbte sich die Solution dunkelgrün, und schied dann allmählich, rascher beim schwachen Erwärmen, ein gelbgrünes, körniges Pulver aus, welches, mit warmem Wasser gewaschen, sich beim Trocknen braungelb färbte und zwischen 180°—190° schmolz.

Dieses Pulver löste sich in warmem Benzol-Alkohol bis auf einen kleinen, gelbrothen Rückstand von erheblich höherem Schmelzpunkt. (Wir kommen auf dieses Nebenprodukt später eingehender zu sprechen.) Durch wiederholtes Umlösen aus Benzol-Alkohol, zuletzt aus Benzol allein, wurde eine Verbindung von scharfem Schmelzpunkt erhalten.

[1]) β-Naphtoësäure schmolz am gleichen Thermometer unter gleichen Umständen bei 183½°; angegeben 182°.

Ihre Elementaranalyse stimmte nicht auf ein mono-, sondern auf diacetylirtes p-Amidophenylauramin.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{27}	324	73,30	73,14	73,67 %
H_{30}	30	6,78	7,02	6,75 „
N_4	56	12,67	12,70	12,73 „
O_2	32	7,25 %	—	—
	442	100,00 %		

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin:

Gefunden:		Berechnet für $C_{27}H_{30}N_4O_2$:
385	409 (Mittel 397)	442.

Reactionsverlauf:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N - C_6H_4NH_2 + 2O(C_2H_3O)_2 =$$
$$2HO.C_2H_3O + [(CH_3)_2N - C_6H_4]_2C{=}NC_6H_4N(C_2H_3O)_2.$$

Das reine diacetylirte p-Amidophenylauramin bildet ein feines, ockergelbes Pulver und verflüssigt sich bei 194°—195° zu einer klaren, rothen Schmelze. In Wasser und Aether ist es nicht, in kaltem Alkohol mittelmässig, in warmem ziemlich reichlich, in Benzol, namentlich beim Erwärmen, unschwer löslich, ebenso in schmelzendem Naphtalin. Diese Solutionen haben meistens bräunlichgelbe Farbe.

Durch warme verdünnte Salzsäure wird die diacetylirte Base sofort unter hellrother Farbe aufgenommen, doch entfärbt sich die Lösung sehr bald. Dabei entsteht Tetramethyldiamidobenzophenon, welches mit Ammoniak abgeschieden und in der üblichen Weise gereinigt wurde; erhalten silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 172°—173°.

Das zunächst klare ammoniakalische Filtrat von der Ketonbase färbte sich sehr schnell zuerst röthlich, bald aber schmutzig braunroth; mehrfach abgeänderte Versuche zur Erlangung eines gut charakterisirten Körpers (as. diacetylirtes p-Phenylendiamin) haben nur wenig erquickliche, nicht nutzbare Substanz ergeben.

Wie Fehrmann[1]) bei der Spaltung seines Phenylauramins mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und Tetramethyldiamidothiobenzophenon erhalten hat, so versuchten wir, aus dem

[1]) Ber. 20, 2859.

diacetylirten Amidophenylauramin nach analogem Verfahren das diacetylirte p-Amidophenylsenföl darzustellen.

Da kochender Schwefelkohlenstoff auf das Diacetyl-p-Amidophenylauramin nicht einwirkte, wurden 4—5 Grm. der zweiten und 12—15 Grm. der ersten Verbindung (völlig trocken) 3—4 Stunden lang auf etwa 130° erhitzt. Die Versuchsröhren enthielten eine dunkelrothe, körnige und von einzelnen stahlblauen Nadeln durchsetzte Masse und eine rubinrothe, im auffallenden Licht olivengrüne Flüssigkeit. Druck war nicht vorhanden.

Diese Farbenverhältnisse der Nadeln und der Schwefelkohlenstofflösung sprachen für die Gegenwart von Tetramethyldiamidothiobenzophenon[1]), dem für sich, resp. in seiner Schwefelkohlenstofflösung oben erwähnte optische Eigenschaften zukommen.

Durch längeres Auskochen des Rohrinhalts mit vielem Schwefelkohlenstoff liess sich das Thioketon grösstentheils entfernen. Der zurückgebliebene dunkelrothe, krystallinische Körper ist von noch anhaftendem Thioketon durch warmes Xylol befreit worden, in welchem sich allerdings auch er merklich löst, weshalb erst nach dem Erkalten filtrirt wurde. (Tetramethyldiamidothiobenzophenon löst sich auch in kaltem Xylol leicht.)

Der nur noch hellrothe Rückstand wurde aus kochendem Benzol wiederholt umgelöst und so schliesslich als ein fein krystallinisches, röthliches Pulver von constantem Schmelzpunkt erhalten; dasselbe enthielt Schwefel.

Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Berechnet für diacetylirtes Amidophenylsenföl:		Gefunden:
C_{11}	132	56,41	56,29 %
H_{10}	10	4,27	4,29 „
N_2	28	11,97	11,82 „
O_2	32	13,67	—
S	32	13,68	13,80 „
	234	100,00	

[1]) Baither, Ber. 20, 1732. Einige das Thioketon betreffende Mittheilungen folgen demnächst.

Demnach waren Tetramethyldiamidothiobenzophenon und diacetylirtes p-Amidophenylsenföl entstanden, soweit ersichtlich, nach folgender Gleichung:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N-C_6H_4N(C_2H_3O)_2 + CS_2 =$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}S + S{=}C{=}N-C_6H_4N(C_2H_3O)_2.$$

Das neue Senföl krystallisirt aus vielem Benzol in röthlichen, glänzenden, vollständig geruchlosen Schüppchen, welche — verhältnissmässig sehr hoch — bei 195° schmelzen. In Wasser und Schwefelkohlenstoff ist das diacetylirte Amidophenylsenföl nicht, in kaltem und heissem Alkohol nur sehr schwer löslich. In kaltem Benzol löst es sich wenig, in warmem mittelmässig und in warmem Xylol — Wasserbadtemperatur — spärlich.

Die Ausbeute an dem Senfölderivat betrug höchstens 1 Grm. auf 4 Grm. des diacetylirten Amidophenylauramins, was ungefähr 50% der theoretischen Menge entspricht.[1])

Dass wirklich ein senfölartiger Körper vorliegt, bewies auch sein Verhalten zu den Aminen, resp. zu Anilin. Diese Base addirt sich zum neuen Körper direct, und hierbei entsteht natürlich diacetylirtes p-Amidothiocarbanilid.

$$S{=}C{=}N-C_6H_4N(C_2H_3O)_2 + H_2NC_6H_5 =$$
$$C_6H_5HN-CS-NHC_6H_4N(C_2H_3O)_2.$$

Wir setzten zu einer warmen concentrirten benzolischen Lösung des diacetylirten Amidophenylsenföls nicht allzu überschüssiges Anilin; eine merkliche Farbenänderung trat nicht ein. Dagegen schied sich, nach längerem Stehen mit guter Kühlung, ein fein krystallinischer, röthlichweisser Körper aus, welcher mit Benzol ausgewaschen, getrocknet, und aus starkem Alkohol rein krystallisirt wurde. Sein Schwefelgehalt stimmte auf den erwarteten Thioharnstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_2S$:	Gefunden:
Schwefel	9,78	9,95 %.

Der aus Alkohol krystallisirte Diacetyl-p-Amidophenylthioharnstoff bildet silberweisse, glänzende, äusserst feine und bei 220°—221° schmelzende Schüppchen bis Blättchen. In

[1]) Durch angewandte höhere Temperatur, über 140° hinaus, wurde die Senfölausbeute aus dem Auraminderivat nicht gefördert, sondern sie nahm ab.

heissem Alkohol ist er leicht, in kaltem mittelmässig, dagegen selbst in warmem Benzol schwer löslich.

Bei anhaltendem Kochen des Harnstoffs mit wässrigem Alkohol trat deutlicher Senfölgeruch auf; auch erhöhte sich der Schmelzpunkt der beim Erkalten ausfallenden weissen Blättchen auf 225°—230°; nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren schmolzen sie endlich constant bei 236°, d. h. wie der sym. Diphenylharnstoff, besassen auch seine anderen Eigenschaften und waren von Schwefel frei.

Demnach findet unter den obigen Umständen eine tiefgreifende Zersetzung statt unter Bildung von Diphenylharnstoff, $CO(NH.C_6H_5)_2$. Daneben scheint auch Phenylsenföl zu entstehen und die Mutterlaugen enthielten noch andere Zersetzungsprodukte, welche aber nicht näher untersucht worden sind.

Wie bereits erwähnt wurde, entsteht aus dem acetylirten Amidophenylauramin und Schwefelkohlenstoff u. a.

Tetramethyldiamidothiobenzophenon,

$CS[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Dieser Körper ist schon von Gräbe[1]), von Fehrmann[2]), nsbesondere aber von Baither[3]) eingehend studirt worden.

Den Schmelzpunkt des ganz reinen Präparats fanden wir — ebenso wie Gräbe und Baither ihn angeben — bei 201°—202°. Das charakteristische Fluoresciren von Dunkelroth zu Grün kommt nicht allein der Schwefelkohlenstofflösung der Thioverbindung zu, sondern, allerdings in geringerem Maasse, auch andern ihrer Lösungen, so denen in Benzol, Toluol und Xylol.

Wir haben das aus dem diacetylirten p-Amidophenylauramin erhaltene Tetramethyldiamidothiobenzophenon auf seinen Gehalt an Schwefel und Stickstoff untersucht, resp. auch noch in dieser Weise identificirt.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
Stickstoff	9,86	10,08 %
Schwefel	11,27	11,21 „ .

Da viele Thioketone als Polyketone auftreten, und noch dazu Baither[4]) die Dampfdichte des sogenannten Tetramethyl-

[1]) Ber. 20, 3266. [2]) Das. S. 2857. [3]) Das. S. 1731 ff.
[4]) Das. S. 1732, (s. a. Anm.) u. 1733.

diamidothiobenzophenons, daher auch sein Molekulargewicht nicht hat ermitteln können, so war von Interesse, die Molekulargrösse des Thiokörpers nach dem seither bekannt gewordenen kryoskopischen Verfahren von Raoult zu bestimmen. Das Ergebniss spricht beweisend für eine uncondensirte Verbindung.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin:

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:
295,6	295,4 (Mittel 295,5)	284.

Triacetylverbindung des p-Amidophenylauramins, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C=NC_6H_3(C_2H_3O).N(C_2H_3O)_2$.

Schon früher erwähnten wir, dass bei kurzem Erwärmen des p-Amidophenylauramins mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade nicht nur das diacetylirte Derivat, sondern in kleinen Mengen auch ein viel höher schmelzender Körper entstanden war. Nach einer längeren, ca. einstündigen Operationsdauer (stark überschüssiges Essigsäureanhydrid) hatte sich die ursprünglich hellrothe Lösung tief braunroth bis braungelb gefärbt und als nun wie bei der Diacetylverbindung weiter vorgegangen wurde (Zusatz von Wasser und dann überschüssiger Soda), entstand ein körnig pulvriger, gelbgrüner Niederschlag. — Derselbe änderte beim anhaltenden Kochen mit Benzol seine Farbe ins Graugelbe um, ohne sich übrigens irgendwie erheblich zu lösen. Schmelzpunkt der rückständigen Verbindung ca. 240°. Durch wiederholtes Umlösen aus kochendem Amylalkohol und Auswaschen mit Aether konnte ein fein krystallinisches, heller gelbes Präparat erhalten werden, dessen Analyse (bei 130° getrocknet) auf ein triacetylirtes p-Amidophenylauramin, $C_{29}H_{32}N_4O_3$, stimmte.

	Berechnet:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{29}	348	71,90	71,59	72,11	72,19	72,07 %
H_{32}	32	6,61	6,82	6,79	—	6,87 „
N_4	56	11,57	11,75 %	—	—	—
O_3	48	9,92 %	—	—	—	—
	484	100,00 %.				

Auch die neue Acetylverbindung wird durch Salzsäure unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon leicht ge-

spalten. Die Ausbeute an dieser Ketonbase bei einem Versuch betrug 52,3 % vom Gewicht des acetylirten Körpers, anstatt berechneter 53,38 %[1]) (für die Diacetylverbindung sind 60,6 % Keton berechnet).

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin oder auch Benzol ist, wegen zu geringer Löslichkeit des Präparats, unmöglich gewesen; in Phenol und Eisessig tritt, nach der auffallend scharlachrothen (sonst gelbrothen) Farbe dieser Lösungen zu schliessen, wahrscheinlich Dissociation ein.[2])

Das triacetylirte p-Amidophenylauramin krystallisirt aus Amylalkohol in mikroskopisch feinen, hellgraugelben, glänzenden Schüppchen, welche gegen 250° etwas sintern und bei 257° bis 258° schmelzen. In Wasser und kaltem Benzol ist es so gut wie unlöslich; sehr spärlich löst es sich in warmem Benzol und kaltem Aethylalkohol, spärlich in kaltem, ziemlich reichlich in heissem Amylalkohol, und zwar mit hellbraunrother Farbe.

Wir gedenken nun einiger Versuche, um die zur Bereitung wie der Diacetyl-, so auch der Triacetylverbindung des p-Amidophenylauramins am besten geeigneten Umstände zu ermitteln. Angewandt jeweilen 4 Grm. p-Amidophenylauramin und das 3—4 fache Gewicht Essigsäureanhydrid.

a) 20 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade:
Gewichtsverhältniss der Diacetyl- zur Triacetylverbindung[3]) wie 6 : 4.

b) ¾-stündiges Erwärmen wie oben:
Diacetyl- zur Triacetylverbindung wie 3 : 7.

c) ¼-stündiges Rückflusssieden erwähnter Mischung:
Diacetylverbindung nicht mehr nachzuweisen; nur allein Triacetylverbindung erhalten.

d) ¼- bis ¾-stündiges Stehenlassen der Mischung bei Zimmertemperatur:
Bis auf Spuren des Triacetylkörpers nur Diacetylverbindung nachzuweisen.

---

[1]) Dieses Keton ist übrigens durchaus nicht völlig unlöslich in ammoniakalischem Wasser, weshalb der Verlust von 1 % sich leicht erklärt.

[2]) Vergl. übrigens später die in Phenol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen anderer Auraminderivate.

[3]) Die Trennung der Diacetyl- und Triacetylverbindung geschah stets durch anhaltendes Auskochen der Reactionsprodukte mit Benzol.

e) 4- bis 5-stündiges Stehen in gleicher Weise:
Diacetyl- und Triacetylverbindung zugegen, im Verhältniss von 6,5 : 3,5.

f) 10- bis 14-tägiges Stehen, auch bei Zimmertemperatur:
Diacetylverbindung nur noch in Spuren vorhanden, resp. fast rückstandslos in triacetylirtes p-Amidophenylauramin übergegangen.

Nach den obigen Resultaten erhält man die Diacetylverbindung wohl am besten durch ca. einstündige Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das p-Amidophenylauramin in der Kälte; die Triacetylverbindung dagegen durch mehrtägige solche Reaction, oder event. durch kurz währendes Erhitzen bis zum Kochen. Wir fügen noch hinzu, dass auch das rein dargestellte p-Amidophenylauramin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid relativ rasch in den triacetylirten Körper verwandelt wird.

Das triacetylirte p-Amidophenylauramin ist übrigens eine recht unbeständige Verbindung, welche schon beim anhaltenden Kochen mit Aethylalkohol leicht in die Diacetylverbindung übergeht. Der in Alkohol ohne weiteres sehr spärlich lösliche Ausgangskörper wird nämlich beim Kochen mit braungelber Farbe schliesslich vollständig aufgenommen, und überschüssig zugesetztes Wasser schlägt dann ein feines, ockergelbes Pulver nieder vom Schmelzp. 194° des diacetylirten Körpers. Auch alle andern Eigenschaften des Niederschlags, so seine Benzollöslichkeit, bestätigten, dass sich das diacetylirte p-Amidophenylauramin gebildet hatte.

Das triacetylirte Auraminderivat wird von Schwefelkohlenstoff zersetzt, unter Bildung nicht eines triacetylirten, sondern sehr überraschender Weise des bereits erwähnten diacetylirten Amidophenylsenföls. Bei 130° wirkt der Schwefelkohlenstoff (3faches Gewicht) auf den Triacetylkörper noch nicht nachweisbar, bei 150° nur sehr langsam ein, aber 4stündiges Erhitzen auf 160° brachte eine durchgreifende Spaltung. Das rothe, körnige Reactionsprodukt wurde mit viel Schwefelkohlenstoff ausgekocht und gewaschen. Dieser lief dunkelroth, später nur ganz schwach gefärbt ab, während ein rothes Pulver zurückblieb. Der Schwefelkohlenstoffauszug lieferte einen dunkeln, körnigen Destillationsrückstand, welcher durch Umlösen aus warmem Alkohol in den für das Tetramethyldiamidothiobenzo-

phenon charakteristischen dunkelvioletten, bei 201°—202° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Zuvor erwähntes rothes Pulver löste sich ziemlich vollständig in kochendem Benzol auf, und schied sich beim Erkalten als eine feine, krystallinische, röthliche Substanz (Schmelzp. 188°—189°) aus, welche durch wiederholtes Umlösen auf den Schmelzp. 195° des diacetylirten Senföls gebracht wurde, sie enthielt auch reichlich Schwefel.

Gefunden (Schmelzp. 188°—189°) 13,53%, berechnet für tri- und diacetylirtes Senföl 11,59%, resp. 13,67% Schwefel.

Mit Anilin musste hiernach das aus dem triacetylirten p-Amidophenylauramin erhaltene Senföl ein und denselben Thioharnstoff bilden, wie das Senfölderivat der Diacetyl-Auraminbase. Dies ist auch wirklich der Fall.

Der sehr sorgfältig völlig gereinigte weisse Thioharnstoff (Darstellungsverfahren s. a. O.) schmolz, wie das diacetylirte p-Amidothiocarbanilid, bei 220°—221° und harmonirte mit ihm auch in den anderen Eigenschaften.

Zwei noch überdies ausgeführte Schwefelbestimmungen Präparat-Schmelzp. 216°—217°) bestätigten das Vorhandensein (der diacetylirten Thioverbindung.

Gefunden: 9,90%, 9,68% Schwefel, berechnet für $C_{11}H_{10}N_3O_2S$: 9,78%. (Der triacetylirte Thioharnstoff verlangt 8,67% Schwefel).

Monobenzoylverbindung des p-Amidophenylauramins, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4NH.C_7H_5O$.

5 Grm. p-Amidophenylauramin wurden mit der molekularen Menge Benzoësäureanhydrid auf dem Oelbade erwärmt. Sehr bald röthete sich die Mischung, wurde gegen 60° dickflüssig, gegen 80°—90° dünnflüssig und stiess (von 60° an) Benzoësäure aus. Bei ca. 110° hörte die Sublimation genannter Säure auf und schien alle Reaction beendet zu sein. Beim Erkalten entstand eine ziegelrothe, spröde Masse. — Operationsdauer etwa 1 Stunde. — Die gepulverte Masse wurde mittelst Aether von eingemischter Benzoësäure befreit, wiederholt aus Alkohol-Benzol, zuletzt aus Benzol allein umgelöst, und die entstandene Benzoylverbindung so rein erhalten.

Auf 80° erhitztes Präparat änderte sein Gewicht nicht.

	Analysenergebniss:		
	Berechnet für $C_{30}H_{30}N_4O$:	Gefunden:	
Kohlenstoff	77,92	78,06	77,78 %
Wasserstoff	6,49	6,69	6,41 „ .

Rascher und mit besserer Ausbeute stellt man obigen Körper dar durch ca. $^1/_4$stündiges Erhitzen berechneter Mengen von p-Amidophenylauramin und Benzoësäureanhydrid in benzolischer Lösung; überschüssiges Benzoësäureanhydrid und zu lange fortgesetztes Kochen sind zu vermeiden, um der Bildung secundärer Produkte vorzubeugen. Aus der warmen, rothen Lösung schossen beim Erkalten und mehr noch auf Zusatz von Petroläther rothe, körnige Krystalle an; sie liessen sich durch einmaliges Umlösen aus Benzol oder besser Benzol-Petroläther völlig reinigen.

Das monobenzoylirte p-Amidophenylauramin krystallisirt aus Benzol in orangerothen, stark glänzenden, vierkantigen und meist central gruppirten Säulen. Ihr Pulver ist ziegelroth, der Schmelzpunkt constant 117°. In Wasser und Aether löst sich die Monobenzoylverbindung so gut wie nicht auf, schwer in kaltem, reichlicher in warmem Benzol, leicht in warmem und in kaltem Alkohol; die Lösungen sind roth gefärbt. Durch verdünnte Salzsäure wird der benzoylirte Körper zunächst mit rother Farbe aufgenommen, dann jedoch unter Entfärbung, resp. Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon rasch zersetzt. Schmelzpunkt der gereinigten Ketonbase wie normal 172°—173°. Auch kochende Sodalösung wirkt zersetzend ein; die rothe Monobenzoylverbindung geht hierbei in ein gelbliches Pulver über, welches beim Umlösen als das Tetramethyldiamidobenzophenon erkannt wurde.

Dibenzoylverbindung,
$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4N(C_7H_5O)_2$.

Diese Verbindung lässt sich wie auf nassem, so zweifellos auch auf trocknem Wege (Schmelzen) erhalten. Doch ist sie nur nach dem ersten Verfahren dargestellt worden.

p-Amidophenylauramin und etwas mehr als die zweimal molekulare Menge Benzoësäureanhydrid wurden mit Benzol $^1/_4$ Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die rothgelb gewordene Flüssigkeit enthielt gelbliche Flocken ungelöst, welche unter

Nachwaschen abfiltrirt wurden und völlig trocken ein gelbes Pulver von sehr hochgelegenem Schmelzpunkt (oberhalb 300°) bildeten. Wir kommen auf diesen Körper später zu sprechen. Beim Erkalten des benzolischen Filtrats schieden sich dunkelrothe, körnige Krystalle aus und zugleich rothgelbe, haarfeine Nadeln; letztere schmolzen bei 135°—140°, erstere bei 110° bis 115° und sind nur die schon beschriebene Monobenzoylverbindung. — Die Trennung der beiden Stoffe machte infolge ihrer sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse grosse Schwierigkeiten; mehrfach variirte Versuche hatten keinen Erfolg. Sie gelang noch am ehesten, als die warme benzolische Lösung der zwei Körper mit nicht zu viel warmem Petroläther versetzt wurde, wobei die Monobenzoylverbindung hauptsächlich zuerst ausfiel und sofort abfiltrirt werden konnte. Der andere, grösstentheils in Lösung gebliebene Körper ist durch Eingengen derselben und wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol-Petroläther endlich in citronengelben, haarfeinen, glänzenden Nadeln vom bleibenden Schmelzp. 180°—181° erhalten worden.

Bei 110° änderte die exsiccatortrockne Verbindung das Gewicht nicht. Ihre Analyse stimmte auf dibenzoylirtes Amidophenylauramin.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{37}	444	78,45	78,76	78,10 %
H_{34}	34	6,01	6,20	6,11 „
N_4	56	9,88	9,91 %	—
O	32	5,66 %	—	—.
	566	100,00 %		

Die Löslichkeitsverhältnisse der Dibenzoylverbindung stehen, wie schon bemerkt, denjenigen des Monobenzoylkörpers sehr nahe. Doch löst sie sich in warmem Benzol, auch in heissem Toluol merklich leichter auf als dieser. Ihre Solutionen sind blass rothgelb, die Eisessiglösung ist scharlachroth gefärbt.

Die Ausbeute an reinem dibenzoylirtem p-Amidophenylauramin liess sehr zu wünschen übrig, da neben ihm — stets in beträchtlicher Menge — auch die Monobenzoylverbindung und der benzolunlösliche Körper erhalten wurden. Wir vermochten nicht, diesen störenden Mitreactionen vorzubeugen. Wurde in der Absicht, keine monobenzoylirte Base zu erhalten, mit wenig überschüssigem Anhydrid längere Zeit, oder bei stark überschüssigem Anhydrid kürzere Zeit erwärmt, so

entstand der wenig lösliche Körper um so reichlicher, aber Monobenzoylverbindung war trotzdem noch vorhanden. Immerhin sei hier erwähnt, dass sich der monobenzoylirte Körper direct in das Dibenzoylderivat überführen lässt; doch sind nur Versuche mit kleinen Mengen gut gelungen.

Die rothe Monobenzoylverbindung wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzoësäureanhydrid in benzolischer Lösung gekocht, wobei ihre rothe Farbe ins Gelbe umschlug. Beim Vermischen der erkalteten Lösung mit Petroläther schied sich nun das dibenzoylirte Amidophenylauramin in den charakteristisch feinen, gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt richtig bei 180° lag. — Von verdünnter Salzsäure wird auch die Dibenzoylverbindung leicht aufgenommen und zersetzt, indem die bald farblos gewordene Lösung mit überschüssigem Ammoniak in grosser Menge Tetramethyldiamidobenzophenon ausscheidet.

Besondere und variirte Versuche zeigen, dass der neben den beiden Benzoylverbindungen des p-Amidophenylauramins erhaltene schwer lösliche und hochschmelzende Körper um so reichlicher entsteht, je mehr Benzoësäureanhydrid genommen und je länger erhitzt wird.

Auch die isolirten reinen, benzoylirten Amidophenylauramine gehen beim Rückflusssieden mit viel Benzoësäureanhydrid in benzolischer Lösung wenigstens partiell in diesen Körper über. Er wurde unter allen Umständen, zur Entfernung aller anhängenden Benzoësäure oder Benzoylverbindung, wiederholt mit Alkohol und Benzol ausgekocht. Der Körper lässt sich aus heissem Nitrobenzol oder besser Anilin umlösen; aus letzterer Lösung krystallisiren feine, gelbliche Blättchen, die bei erschöpfendem Auswaschen mit Alkohol und Aether weiss silberglänzend werden und ganz constant bei 326°—327° schmelzen. — Das Präparat wurde bei 130° getrocknet (ohne eine Gewichtsabnahme zu erleiden) und wiederholt analysirt.

Zusammenstellung der Analysen:

	1.	2.	3.	4.	Durchschnitt
C	76,18	75,84	76,21	75,92	76,04 %
H	5,10	5,12	4,76	4,87	4,96 „
N	8,61	8,70	—	—	8,66 „
O	—	—	—	—	(10,14) „
					100,00 %.

Die erwähnten Daten stimmen im Durchschnitt genügend auf eine einfache Formel $C_{10}H_8NO$, welche ein directes Verhältniss zu denjenigen der Ausgangskörper allerdings nicht ersehen lässt — es überrascht besonders der hohe Sauerstoffgehalt, resp. die Gewichtszunahme an diesem Element. Allenfalls könnte an ein Additionsprodukt aus Benzoësäureanhydrid und dibenzoylirtem p-Amidophenylauramin,

$$C_{37}H_{34}N_4O_2 + C_{14}H_{10}O_3 = C_{51}H_{44}N_4O_5,$$

gedacht werden, aber die Analysenresultate weichen von den theoretisch erheischten Werthen doch zu stark ab.

	Berechnet:		Durchschnitt obiger 4 Analysen:	Berechnet für $C_{51}H_{44}N_4O_5$:
C_{10}	120	75,95	76,04	77,2 %
H_8	8	5,06	4,96	5,5 „
N	14	8,85	8,66	7,1 „
O	16	10,14	(10,14)	10,2 „
	158	100,00	100,00	100,0 %.

Der Körper $C_{10}H_8NO$ ist in Wasser, Aether, Benzol, Xylol unlöslich; in kochendem Alkohol löst er sich sehr schwer, ebenso in kaltem Anilin; dagegen bei Siedhitze reichlich in Anilin und Nitrobenzol.

Charakteristisch ist seine chemische Indifferenz; so wird er durch concentrirte, selbst kochende Salzsäure oder Sodalösung nicht afficirt. Dagegen zersetzte er sich beim dreistündigen Erhitzen mit erwähnter Säure auf 150°, wenigstens zum grossen Theil. Der Inhalt der Versuchsröhre bestand in einer grauweissen, krystallinischen Masse und einer röthlichen Flüssigkeit. Jene ging mit etwas kaltem Wasser leicht, aber nur theilweise in Lösung und wurde daraus durch Ammoniak in grauen Flocken gefällt, welche aus warmem Benzol in feinen, weissen Blättchen krystallisirten; sie kennzeichneten sich durch ihren Schmelzp. von 172°—173° u. s. w. als Tetramethyldiamidobenzophenon. Die vom kalten Wasser zurückgelassene weissgraue, schuppige Substanz wurde wiederholt mit Aether extrahirt; dieser hinterliess beim Verdunsten eine weisse, pulverige Masse, welche aus siedendem Wasser in weissen Blättchen anschoss vom Schmelzp. 120° der Benzoësäure, sie sublimirten leicht und entwickelten hierbei den bekannten stechenden Geruch jener Säure.

Nicht alle Substanz hatte sich in Aether gelöst; der übrigens recht unerhebliche Rückstand ging durch Anilin bis auf sehr wenig kohleartige Substanz in Lösung und krystallisirte daraus in weissen Schuppen, welche nach allen Eigenschaften (Schmelzp. 326°—327°) der unveränderte Körper, $C_{10}H_8NO$, waren.

Versuche, um aus dem mono- und dibenzoylirten p-Amidophenylauramin mit Schwefelkohlenstoff die entsprechenden p-Amidophenylsenföle darzustellen, hatten keinen Erfolg.

Die Monobenzoylverbindung reagirte allerdings mit Schwefelkohlenstoff (doppelte Gewichtsmenge) beim 3—4stündigen Erhitzen auf ca. 120° in bedeutendem Betrage, jedoch unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Tetramethyldiamidothiobenzophenon (Schmelzp. 201°—202°), etwas Benzoësäure, und ausserdem entstand der wenig lösliche, erst bei 326°—327° schmelzende, weisse Körper. Ein Theil der Monobenzoylverbindung war unverändert geblieben. Dieselben Stoffe brachte auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das dibenzoylirte p-Amidophenylauramin, doch entstanden hier der Schwefelwasserstoff und das Tetramethyldiamidothiobenzophenon in kleinerer, der Körper vom Schmelzp. 326°—327° in bedeutend grösserer Menge, als aus dem monobenzoylirten Auramin. Ein senfölartiges Derivat scheint sich weder aus dem mono- noch dibenzoylirten p-Amidophenylauramin gebildet zu haben.

Phenylsenföl-p-Amidophenylauramin, $C_6H_5NCS + C_{23}H_{26}N_4 = C_{30}H_{31}N_5S$.[1])

Vermischt man eine warm gesättigte alkoholische Lösung des p-Amidophenylauramins mit der molekuluren Menge Phenylsenföl und lässt erkalten, so krystallisiren hieraus sehr feine, gelbe, sich an der Luft schnell röthende Nadeln. Die mit Aether abgewaschenen und bei 90°—100° getrockneten Krystalle schmolzen bei 124°—127°.

Ihr Schwefel- und Stickstoffgehalt stimmten auf die oben angegebene Formel.

---

[1]) Der Name ist in Ermangelung einer besseren Bezeichnungsweise einfach aus den Namen der verbundenen Stoffe gebildet worden.

	Berechnet für $C_{30}H_{31}N_5S$:	Gefunden:
Schwefel	6,49	6,69 %
Stickstoff	14,20	14,09 „ .

Demzufolge hatten gleiche Moleküle Phenylsenföl und p-Amidophenylauramin einander gebunden, wohl gemäss dem Ausdruck:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C=N-C_6H_4 . NH-CS-NHC_6H_5.$$

Der neue Thioharnstoff löst sich nicht in Wasser und Aether, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol. Versuche der Krystallisation aus Alkohol ergaben, dass der Harnstoff, je öfter umgelöst, um so mehr sich zersetzte. Sein Schmelzpunkt erhöhte sich zunehmend, und die Analysen ergaben von der Theorie mehr und mehr abweichende Resultate.

Erste Krystallisation: Schmelzp. 132°—134°,
Zweite „ : „ 140°—142°.

	Berechnet für $C_{30}H_{31}N_5S$:	Gefunden: Erste Kryst.:	Zweite Kryst.:
Kohlenstoff	73,02	72,48	71,44 %
Wasserstoff	6,28	6,26	5,91 „ .

In Anbetracht solcher Umstände wurde von der weiteren Untersuchung dieses Thioharnstoffderivates abgesehen.

Mit diesem Körper sind auch die Versuche über die Para-Amidophenylmonauramine abgeschlossen worden.

Der Repräsentant einer neuen Gruppe von Auraminabkömmlingen entsteht, wenn auf 1 Mol. p-Phenylendiamin 2 Mol. der Farbbase einwirken, nämlich das

p-Phenylendiauramin,

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C=N-C_6H_4-N=C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$
$$=C_{40}H_{44}N_6.$$

p-Phenylendiamin (1 Grm.) wurde mit der doppelt molekularen Menge (5 Grm.) Auramin gut gemischt und in einem Kolben im Oelbad, bei möglichstem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit, langsam erwärmt. Schon bei 50° machte sich Ammoniak bemerkbar; die Mischung bildete bei weiterer Temperaturerhöhung eine braune, dicke Schmelze, welche sehr reichlich Ammoniak entwickelte. Nach Verlauf von etwa 1 Stunde war die Temperatur auf 130° gestiegen, und die Ammoniakentwicklung beendet, worauf die nun zähflüssig und

ganz dunkel gewordene Schmelze erstarrte. Beim Auskochen mit Benzol-Alkohol (2 und 1 Theil) blieb der grösste Theil der gepulverten graugelben Reactionsmasse ungelöst, — als ein gelbes, amorphes Pulver, das etwa bei 300° schmolz. Durch wiederholtes Umlösen desselben aus siedendem Toluol-Xylol, zuletzt aus Xylol allein wurde das offenbar entstandene Diauramin pulverig krystallinisch mit scharfem Schmelzpunkt erhalten. Der braungelbe, benzol-alkoholische Auszug (s. oben) hinterliess beim Eindunsten ziemlich reines primäres Produkt, resp. das p-Amidophenylauramin (Schmelzp. 218°—220°, statt 222°); seine Menge ist, wenn richtig gearbeitet wurde, übrigens recht gering. Bei guter Mischung der Ausgangsstoffe, genügendem Feuchtigkeitsabschluss und vorsichtiger, langsamer Temperaturerhöhung lässt vielmehr die Ausbeute an reinem Diauramin gar nichts zu wünschen übrig.

Analysenergebniss.

Verbrannt wurden bei 120° getrocknete Präparate.

		Berechnet für Diauramin:	Gefunden: 1.	2.
C_{40}	480	78,95	78,64	78,83 %
H_{44}	44	7,23	7,01	7,42 „
N_6	84	13,82	—	13,63 „
	608	100,00	—	99,88 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin.

Gefunden:		Berechnet für $C_{40}H_{44}N_6$:
578,8	577,7 (Mittel 578,3)	608.

Demgemäss war zweifellos Diauramin entstanden.

Reactionsgeichung.

$$2[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NH + C_6H_4(NH_2)_2$$
$$= [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2NH_3.$$

Das p-Phenylendiauramin bildet — aus Xylol umgelöst — ein feines, braungelbes Krystallpulver; unter einer (guten) Lupe sind einzelne olivengrüne, durchscheinende Täfelchen zu erkennen. Gegen 305° — 308° sintert und bei 311° — 312°[1]) schmilzt das Diauramin; erst weit oberhalb dieser Temperatur stösst es gelbe Dämpfe aus und verkohlt zugleich.

Seine Löslichkeit ist im Ganzen recht gering; in Wasser,

[1]) Bestimmung des Schmelzpunkts geschah im Oelbad.

Aether und Petroläther löst es sich nicht, in Alkohol auch beim Erwärmen nur spurenweise, in kochendem Benzol sehr schwer, verhältnissmässig reichlich in siedendem Toluol und Xylol.

Nicht anders als die besprochenen Monoauramine zersetzt sich auch das p-Phenylendiauramin leicht mit warmer Salzsäure; es wird von ihr unter Rothfärbung sofort gelöst, bald aber nahezu entfärbt und auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich nun so zu sagen reines Tetramethyldiamidobenzophenon in weissen Flocken aus (Schmelzp. 172°—173°).

Schwefelkohlenstoff und p-Phenylendiauramin mussten wohl neben Thioketon auch ein zweiwerthiges Senföl liefern, das bereits von Billeter und Steiner beschriebene p-Phenylensenföl.[1])

Zu gewärtigende Umsetzung:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2{=}C{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,CS_2$$
$$= \underbrace{2[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}S}_{\text{Tetramethyldiamido-thiobenzophenon.}} + \underbrace{S{=}C{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}S}_{\text{p-Phenylensenföl.}}$$

Das Diauramin (einige Gramm) wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff 3 Stunden lang auf 120° — und dann, weil noch theilweise unveränderte Ausgangssubstanz zu erkennen war, mehrere Stunden lang auf 130° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aus rother, körniger Masse und rubinrother Flüssigkeit. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestillirt und der dunkelrothe Rückstand mit warmem Petroläther mehrmals ausgezogen, weil hierin sich das muthmasslich entstandene p-Phenylensenföl auflösen musste, während das Thioketon nur spurenweise darin löslich ist. In der That schossen aus dem schwach gelblichen Petrolätherauszug lange, schneeweisse, glänzende Nadeln an, welche nach dem Umlösen aus Chloroform den Schmelzp. 129°—130° des p-Phenylensenföls, sowie dessen anderen Eigenschaften besassen, Schwefel enthielten und sicher das genannte Senföl waren. Der in Petroläther unlösliche Rückstand wurde aus Xylol umkrystallisirt und so in rothvioletten, stahlblau schillernden Nadeln vom Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidothiobenzophenons (201°—202°) erhalten.

[1]) Ber. 20, 230.

Die Spaltung des p-Phenylendiauramins mit Schwefelkohlenstoff ist somit, wie erwartet vor sich gegangen; die Ausbeute an reinem Phenylensenföl war allerdings sehr gering.

---

o-Amidophenylauramin,

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4NH_2 = C_{23}H_{26}N_4$.

Ebenso wie das p-Phenylendiamin wirkt auf das Auramin auch die o-Diamidobase leicht ein.[1]) Wir verfuhren bei der Darstellung des o-Amidophenylauramins wie bei derjenigen der entsprechenden Paraverbindung. Sobald die Ammoniakentwicklung bei 120°—130° aufgehört hatte, erstarrte das Reactionsprodukt zu einer braunrothen, krystallinischen Masse. Reactionsdauer für 10,8 Grm. Auramin und 4,4 Grm. o-Phenylendiamin etwas mehr als eine Stunde. Die gepulverte Masse wurde mit der 10- bis 12fachen Menge Benzol und der 3- bis 4fachen Menge Alkohol unter Rückfluss gekocht; sie löste sich mit dunkelrother Farbe vollständig auf und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Benzol-Alkoholmischung hellorangegelbe, mikroskopische Kryställchen von constantem Schmelzpunkt.

Wie die Analyse des bei 100°—110° getrockneten Präparats darthut, war das erwartete Auraminderivat entstanden.[2])

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4$:		Gefunden:
C_{23}	276	77,09	77,04 %
H_{26}	26	7,27	7,26 „
N_4	56	15,64	15,39 „
	358	100,00	99,69 %.

Molekulargewichtsbestimmung a) in Phenol[3]):

Gefunden:		Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4$:
242,5	250,5 (Mittel 247)	358.

b) in Naphtalin:

337,4 343,8 (Mittel 340,6), berechnet s. oben.

Das bei der Anwendung von Naphtalin gefundene Molekulargewicht stimmt demnach mit dem berechneten gut überein,

---

[1]) Das angewandte o-Phenylendiamin — aus o-Nitranilin dargestellt — besass den normalen Schmelzp. 100°—101° und Siedep. 248°—249°.

[2]) Betrachtungen über die Structurformel von o-Amidophenylauramin nden sich weiter unten.

[3]) Bei den Bestimmungen in Phenol wurde die Aussentemperatur des Kühlgefässes auf ca. 25° gehalten; als Depressionsconstante ist 76 in Berechnung genommen worden.

wogegen sich das o-Amidophenylauramin in seiner Phenollösung, wenigstens partiell, zu dissociiren scheint, immerhin kann man diese Base durch Wegnahme des Phenols mit verdünnter Natronlauge und Umlösen des Rückstandes aus Alkohol völlig unverändert zurück erhalten.

Das o-Amidophenylauramin schiesst aus seinen Lösungen in orangegelben Kryställchen an, die unter der Lupe als Täfelchen erscheinen; sie schmelzen bei 199°—200°. In Wasser und Petroläther ist die Auraminbase unlöslich, in Aether und kaltem Alkohol nur spurenweise, in kaltem Benzol, Xylol und Chloroform gleichfalls schwer löslich. Von heissem Alkohol und namentlich heissem Benzol, sowie von schmelzendem Naphtalin wird sie ziemlich reichlich aufgenommen.

Approximative Löslichkeitsbestimmungen:

100 Ccm. bei 17° gesättigter Lösung von 96procent. Alkohol hinterliessen 0,16 Grm. des Auramins.

100 Ccm. Benzol (17°) hinterliessen 2,60 Grm. des Auramins.

100 Ccm. Xylol (17°) hinterliessen 1,57 Grm. des Auramins.

Die vorhin erwähnten verschiedenen Lösungen sind insgesamt orangefarben, dagegen die Lösung in Phenol scharlachroth, ein abweichendes Verhalten, welches auf Dissociation gedeutet werden kann.

Versuche, um das salzsaure Salz des o-Amidophenylauramins darzustellen, fielen negativ aus.

Die warm gesättigte benzolische Lösung der o-Amidobase wird zwar durch trocknen Chlorwasserstoff sofort in dunkelrothen Flocken gefällt, welche sich aber sehr rasch entfärbten, resp. unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon und salzsaurem o-Phenylendiamin zersetzten. Letztere Verbindung schoss beim Eindunsten des benzolischen Filtrats in spiessigen Krystallen an, deren Chlorgehalt auf das erwartete Salz stimmte. Die wässrige Lösung der Krystalle färbte sich mit Eisenchlorid, nach Voraussetzung, dunkelroth.

Pikrat der o-Amidophenylbase,

$C_{23}H_{26}N_4.C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{29}H_{29}N_7O_7$.

o-Amidophenylauramin und (überschüssige) Pikrinsäure wurden in warm concentrirter, benzolischer Lösung vermischt.

Sofort erfolgte Dunkelrothfärbung und nahezu gleichzeitig schieden sich dunkelrothe, nadelförmige Kryställchen aus; bei langsamem Abdunsten der Mutterlauge schossen ebensolche Krystalle in Büscheln an. (Die letzte Mutterlauge enthielt freie Pikrinsäure.) Wir erhielten durch zweimaliges Umlösen derartiger Verbindung aus absolutem Alkohol dunkelrubinrothe und scharf schmelzende Nadeln.

Pikrinsäure- und Base-Bestimmung[1]):

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
o-Amidophenylauramin	60,99	60,70 %
Pikrinsäure	39,01	39,23 „
	100,00	99,93 %.

Das Pikrat ist also eine monoacide Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 220°—221°, wenige Grade höher zersetzt es sich unter Gasentwicklung und Verkohlung. In Wasser ist das Pikrat unlöslich, wenig löslich in kaltem, reichlicher in warmem Alkohol und noch leichter in heissem Benzol. — Schön ausgebildete Krystalle lieferte nur allein die alkoholische Lösung.

Acidylirte Derivate des o-Amidophenylauramins sind nicht schwer erhältlich. Wir erwähnen hier das

benzoylirte o-Amidophenylauramin,

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4.NH.C_7H_5O = C_{30}H_{30}N_4O.$$

Diese Verbindung ist aus gleichmolekularen Mengen o-Amidophenylauramin und Benzoësäureanhydrid wie auf trocknem (Schmelzverfahren), so auch auf nassem Wege dargestellt worden. Das letzte Verfahren führt schneller und mit grösseren Ausbeuten zum Ziel. Man vermischt warme, concentrirte Lösungen der Base und von Benzoësäureanhydrid am besten in Benzol oder Toluol. Zur völligen Benzoylirung genügt $^1/_4$—$^1/_2$stündiges Kochen am Rückflusskühler. Die gelbrothe Lösung schied das Reactionsprodukt beim Erkalten als ein orangerothes, krystallinisches Pulver aus, welches beim

[1]) Behufs der Analyse wurde das Pikrat mit warmem, wässrigem Ammoniak versetzt; die Base — in Wasser höchstens spurenweise löslich — als solche, und die Säure in Form ihres Ammoniumsalzes bestimmt.

Waschen mit Aether rein gelb wurde. Zur völligen Entfernung noch etwa anhaftender Benzoësäure empfiehlt sich schliesslich kurzes Auskochen mit mässig verdünntem Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol erhält man die Benzoylverbindung völlig rein vom Schmelzp. 236°—237°. Ausbeute sehr befriedigend.

Der lufttrockne Körper nahm bei 120° an Gewicht nicht ab. Seine Analyse stimmte ausreichend auf ein monobenzoylirtes o-Amidophenylauramin.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{30}	360	77,93	78,22	77,93 %
H_{30}	30	6,49	6,71	6,41 „
N_4	56	12,12	11,81	11,93 „
O	16	3,46	—	—
	362	100,00.		

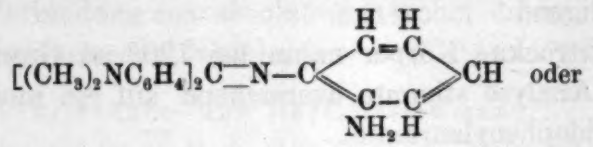
Das monobenzoylirte o-Amidophenylauramin krystallisirt aus heissem starkem Alkohol in feinen, schwefelgelben Nädelchen, aus warmem Benzol in polyedrischen, mehr blassgelben Körnern. Alle Präparate schmolzen von 236°—237°, sinterten aber schon einige Grade zuvor. Farbe der Schmelze honiggelb.

Der benzoylirte Körper ist in Wasser nicht, in starkem kaltem Alkohol spärlich, in heissem mittelmässig löslich; von kochendem Benzol, Toluol und Xylol wird er reichlich aufgenommen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entfärbt sich die anfänglich rothe Lösung, und überschüssiges Ammoniak scheidet dann in reichlicher Menge Tetramethyldiamidobenzophenon aus. — Noch sei hervorgehoben, dass beim Erhitzen des o-Amidophenylauramins in Toluollösung mit einem starken Ueberschuss an Benzoësäureanhydrid (mehr als die doppelt molekulare Menge) doch keine Dibenzoylverbindung, sondern stets das Monobenzoylderivat allein gebildet wurde.

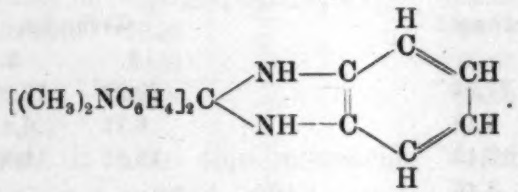
Wir setzten voraus, dass das o-Amidophenylauramin in directem Sinne dieses Namens ein primäres Amin sei. Doch erscheint auch eine andere Betrachtungsweise, die Annahme einer Diimidobase, mit Vorkommen ihrer beiden Stickstoffatome in einem Ring, als sehr wohl möglich. In der That hat

C. Fehrmann[1]) für sein sogen. Toluylenauramin (aus Auramin und o-Toluylendiamin) die dieser Hypothese entsprechende Constitutionsformel aufgestellt.

Nach dem soeben Gesagten sind für das o-Amidophenylauramin folgende zwei Formeln denkbar:



oder



Ist nun das o-Amidophenylauramin wirklich ein primäres Amin, so wird es nur ein Molekül Senföl, z. B. Phenylsenföl addiren können, dagegen als eine Diimidobase, wenigstens sehr wahrscheinlich, zwei Moleküle. Das Versuchsergebniss stimmte auf die erste Annahme — und kommt somit der Base wohl die erste der obigen Constitutionsformeln zu, wie ja auch die leichte Zersetzlichkeit des o-Amidophenylauramins mit Mineralsäuren und zudem sein schon beschriebenes nur monacides Pikrat für die Formel ohne den gemischt-atomigen Ring sprechen.

Phenylsenföl-o-Amidophenylauramin[2]),

$$C_{23}H_{26}N_4 + C_7H_5NS = C_{30}H_{31}N_5S.$$

Es wurde zu einer gesättigten benzolischen Lösung von 1 Grm. o-Amidophenylauramin erklecklich mehr als die doppelt molekulare Menge Phenylsenföl (1 Grm. statt 0,75 Grm.) gesetzt; die licht gelbrothe Lösung färbte sich sofort etwas dunkler. Beim mässigen Eindunsten schossen ziemlich grosse, rothgelbe, säulenförmige, noch nicht constant bei 164°—165° schmelzende Krystalle an. Die stärker eingeengte Mutterlauge

---

[1]) Ber. 20, 2853 u. 2862.

[2]) Auch hier ist, wie bei der entsprechenden Paraverbindung, dieser Name gebildet worden durch die Aneinanderreihung der Namen von den an der Synthese betheiligten Stoffen.

schied beim Reiben der Glaswände mit einem Glasstab ein fein krystallinisches, gelbes Pulver aus vom Schmelzp. 164°. Um adhärirendes Phenylsenföl zu entfernen, wurden die verschiedenen Krystallisationen mit Aether gewaschen, dann aus starkem heissem Alkohol umgelöst und so von constantem Schmelzpunkt und völlig rein erhalten.

Schwefelgehalt des bei 100° getrockneten Präparats:

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4.SCNC_6H_5$:	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4.2SCNC_6H_5$:
Schwefel	6,49	6,73	6,50	10,19 %.

Da das o-Amidophenylauramin hiernach pro Molekül nicht mehr als ein Molekül Senföl zu binden vermochte, so ist jenes wohl keine Diimido-, sondern eine Amidoverbindung und muss dem neuen Thioharnstoff folgende Structurformel zugeschrieben werden:

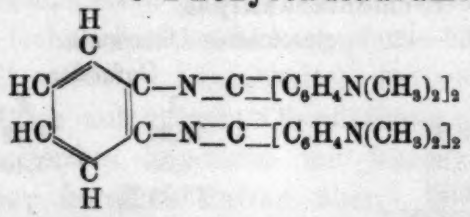
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_6H_4NH{-}CS{-}NHC_6H_5.$$

Das Phenylsenföl-o-Amidophenylauramin krystallisirt aus warmem Alkohol in mikroskopisch feinen, orangegelben Säulen oder Nadeln. Langsam abdunstende benzolische Lösungen liefern ähnliche, doch bedeutend grössere und mehr rothstichige Krystalle. Schmelzpunkt constant 166° — 167°. Der Thioharnstoff löst sich in Aether sehr wenig, schwer in kaltem, mittelmässig in heissem Alkohol, reichlich in kaltem und namentlich in heissem Benzol. Mit Salpetersäure färbt er sich roth, dann dunkelmoosgrün und wird mit dieser Farbe schliesslich rückstandlos aufgenommen.

Das o-Amidophenylauramin wirkt, wie die entsprechende p-Verbindung, und wie für eine normale Amidobase vorauszusetzen war, auf das Auramin selbst ein.

Dabei entsteht das

o-Phenylendiauramin,



$= C_{40}H_{44}N_6.$

Diese Bildungsweise des Diauramins hat nun wohl einiges theoretisches, aber selbstverständlich kein praktisches Interesse,

und sie ist nur einmal erprobt worden. Zur eigentlichen Darstellung des Diauramins dient am besten eine innige Mischung von 1 Theil o-Phenylendiamin und ca. 2 Theilen Auramin. Dem entsprechend wurden beispielsweise 1,5 Grm. Diamin mit 7,2 Grm. Auramin im Oelbad langsam erwärmt. Schon bei 50°—60° machte sich Ammoniak bemerkbar; das Gemisch dunkelte; gegen 80° bildete es eine honiggelbe, dicke Schmelze, welche reichlich Ammoniak ausstiess und bei 100° bis 120° in eine dünne, klare, orangerothe Flüssigkeit überging, aus der noch bis 150° Ammoniak entwich; später verdickte sich die Schmelze. Sie erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, schmutziggelben Masse; Gewicht derselben 8 Grm., theoretisch 8,1 Grm. Reactionsdauer $1^1/_2$ Stunde. Die gepulverte, dann mit etwas Aether ausgewaschene und hierbei hellgelb erhaltene Reactionsmasse wurde mit der 12- bis 15fachen Menge Toluol rückfliessend gekocht; sie blieb ungefähr zur Hälfte ungelöst und lieferte beim Umlösen aus Xylol hell goldgelbe, feine, durchscheinende Nadeln vom festen Schmelzp. 305°.[1]) Aus der eingeengten orangerothen Toluollösung schossen warzenförmig angeordnete, gelbe Nädelchen an, welche mehrmals aus Xylol umkrystallisirt und so endlich vom oben erwähnten Schmelzpunkt erhalten wurden. Die letzten Mutterlaugen hinterliessen röthliche, krystallinische, sehr inconstant bei 160°—190° schmelzende Stoffe, resp. waren demnach in kleiner Menge auch Nebenprodukte entstanden.

Wird das o-Phenylendiamin mit relativ überschüssigem Auramin nicht langsam, wie beschrieben, sondern rasch erhitzt, so erhält man neben dem Diauramin in nicht unbeträchtlicher Menge Monoauramin; dasselbe lässt sich mit kochendem Alkohol-Benzol leicht ausziehen, und nahezu alles secundäre Product bleibt zurück.

Elementaranalyse.

Untersucht bei 110°—120° getrocknetes Diauramin.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{40}	480	78,95	78,97	78,79 %
H_{44}	44	7,23	7,55	7,40 „
N_6	84	13,82	13,71 %	—
	608	100,00 %.		

[1]) Dieser Schmelzpunkt wurde im Oelbadapparat bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung a) in Phenol:

Gefunden:		Berechnet für $C_{40}H_{44}N_6$:
328,5	322,8 (Mittel 325,6)	608.

b) in Naphtalin:

588,7 590,7 (Mittel 589,7); berechnet s. oben.

Die durch auffallende scharlachrothe Färbung charakterisirte Phenollösung enthält auch hier, nach dem obigen Resultat, einen disociirten Auraminkörper, jedoch hinterbleibt beim Weglösen des Phenols mit Natronlauge durchaus intactes, resp. regenerirtes Diauramin. Der Krystallisationsverhältnisse des o-Phenylendiauramins ist bereits gedacht worden. Seine durchschnittliche Löslichkeit ist nicht gross. In Wasser und Aether löste es sich nicht, spurenweise in Alkohol, sehr schwer in kaltem Toluol und Xylol, etwas leichter in solchem Benzol, dagegen in der Siedhitze relativ leicht, namentlich in Toluol und Xylol. Die Lösungen sind insgesamt orangegelb gefärbt.

Approximative Löslichkeitsbestimmungen.

100 Ccm. bei 16° gesättigte Lösung in Benzol hinterliessen 0,72 Grm. o-Diauramin.

100 Ccm. Toluol hinterliessen 0,23 Grm. o-Diauramin.

100 Ccm. Xylol hinterliessen 0,22 Grm. o-Diauramin.

Durch verdünnte, warme Salzsäure wird das o-Phenylendiauramin, wie die entsprechende Paraverbindung, unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon leicht zersetzt.

Die Substitution des Imidowasserstoffs im Auramin scheint auch durch Säureradicale nicht schwer zu gelingen. Wenigstens gilt dies für die Bereitung der

Benzoylverbindung des Auramins,

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NC_7H_5O = C_{24}H_{25}N_3O$.

Diese Verbindung ist anfänglich auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Auramin und Benzoësäureanhydrid (schwach überschüssig), unter Erhitzen bis auf 120°, dargestellt worden. Die erkaltete Schmelze — eine klebrige, dunkle Masse mit grünem Oberflächenschimmer — ging beim sehr anhaltenden Digeriren mit warmer Sodalösung in ein graugelbes, körniges Pulver über. Wir haben dieses aus heissem Alkohol oder Benzol-Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so büschlig angeordnete, nur schwach lichtgelb ge-

färbte Nadeln oder Prismen von constantem Schmelzpunkt erhalten. Die verschiedenen Mutterlaugen lieferten weitere Mengen desselben Körpers. Doch machte seine gänzliche Reinigung viele Umstände, und die Ausbeute war im Ganzen nicht befriedigend. Viel vortheilhafter lässt man molekulare Mengen von Auramin und Benzoësäureanhydrid in benzolischer Lösung auf einander wirken. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt; anfänglich gelb, ist sie bald orange geworden und scheidet dann, auf Zusatz von überschüssigem Petroläther, sehr reichlich ein hellgelbes, fein krystallinisches Pulver aus. Dieses lässt sich von anhaftender Benzoësäure mittelst Aether befreien, und darauf wird durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol der chemisch reine Körper erhalten.

Die Analyse des bei 100°—110° getrockneten Präparats, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigten, dass benzoylirtes Auramin entstanden war.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{24}	288	77,63	77,95 %
H_{25}	25	6,74	6,43 „
N_3	42	11,32	11,32 „
O	16	4,31	(4,31)„
	371	100,00	(100,01)%.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin:

Gefunden:		Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3O$:
363,5	370,7 (Mittel 367)	371

Das benzoylirte Auramin krystallisirt aus Alkohol allein in citronengelben, sehr feinen, langen Nadeln, aus Benzol-Alkohol in ähnlich gefärbten, doch ganz schwach orangestichigen, ziemlich grossen, breiten Säulen, welche sich durch einen schönen grünlichen Oberflächenschimmer auszeichnen. Schmelzpunkt constant 179° (corr.).[1]) In Wasser, Aether und Petroläther ist der Körper unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol schwer löslich; ziemlich reichlich löst er sich in heissem Benzol, heissem Alkohol und schmelzendem Naphtalin. Die Lösungen sind hellgelb bis rothgelb gefärbt.

[1]) β-Naphtoësäure schmolz unter denselben Umständen bei 183°—183½° (angeg. 182°).

100 Ccm. bei 16° gesättigte benzolische Lösung hinterliessen 0,925 Grm. Benzoylverbindung.

100 Ccm. Alkohol (96 procent.) hinterliessen 0,160 Grm. Benzoylverbindung.

Ungemein charakteristisch für das Benzoylauramin sind seine zahlreichen Farbenreactionen. Uebergiesst man die Benzoylverbindung mit Eisessig, so färbt sich dieser sofort intensiv blau mit Violettstich, im durchfallenden Licht mehr rothviolett. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch einen Tropfen Eisessig ebenfalls blauviolett, für durchfallendes Licht eosinroth gefärbt. Diese Färbung hielt beim Erwärmen an, schlug aber auf Zusatz von viel kaltem Wasser ins Blaue um. Die Flüssigkeit schied darauf langsam, rascher beim Erwärmen, gelblichweisse Flocken aus unter fast gänzlicher Entfärbung; sie krystallisirten aus Benzol in glänzenden, weissen Schüppchen, welche durch ihr Aussehen und den Schmelzpunkt: 172° als Tetramethyldiamidobenzophenon erkannt wurden. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, wird das benzoylirte Auramin sofort tief schwarz und löst sich dann unter gelbbrauner, bald verschwindender Farbe vollständig auf. Dagegen färbt sich die in Alkohol gelöste Benzoylverbindung durch einen Tropfen obiger Säure blau und im durchfallenden Licht rothviolett. Die Lösung des Benzoylauramins in schmelzendem Phenol ist dunkelblaugrün und erstarrt in der Kälte zu einer dunklen, moosgrünen Masse; bei anhaltendem Erwärmen wird die Farbe heller, zum Schluss gelbgrün.

Die erwähnten Farbenreactionen kennzeichnen sehr die Benzoylverbindung; sie unterscheiden sich wesentlich von denen der Auraminbase selbst, deren Lösungen in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren gelbe Farbe haben. Mit Wasser lässt sich das Benzoylauramin, im Gegensatz zur Auraminbase selbst, sogar anhaltend ohne jegliche Zersetzung kochen. Dass es aber trotzdem nicht säurebeständiger wie jene ist, zeigt ausser den bereits mitgetheilten Beobachtungen der folgende Versuch:

Versetzt man in Wasser umherschwimmende, krystallisirte Benzoylverbindung mit einigen Tropfen Salzsäure, so folgen auf einander Blaufärbung, eine gelbbraune Lösung, und beim Erwärmen der farblose Zustand. Mit überschüssigem Ammo-

niak schied sich reichlich Tetramethyldiamidobenzophenon aus (Schmelzpunkt 172°—173°). Das stark eingeengte Filtrat davon krystallisirte in weissen Blättchen, die durch Umlösen gereinigt und als Benzamid (Schmelzp. 127°—128°, wie angegeben) erkannt wurden.

Hiernach war folgende Reaction vor sich gegangen:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_7H_5O + H_2O = C_7H_5O.NH_2 + [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}O.$$

Benzamid — Tetramethyldiamidobenzophenon.

Es war zu vermuthen, dass Schwefelkohlenstoff auf das benzoylirte Auramin, wenigstens bei erhöhter Temperatur, zersetzend einwirken würde, und hierbei sollte neben dem Tetramethyldiamidothiobenzophenon das noch unbekannte und vieles Interesse bietende Benzoylsenföl entstehen.

Muthmasslicher Reactionsverlauf:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}C_7H_5O + CS_2 = [(CH_3)_2NC_6H_4]_2CS + \underbrace{S{=}C{=}NC_7H_5O}_{\text{Benzoylsenföl.}}$$

Das Versuchsergebniss hat sich anders gestaltet.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf die Benzoylverbindung des Auramins beim Kochen am Rückflusskühler auch beim mehrstündigen Erhitzen auf 130° bis 140° gar nicht und bei 160° bis 170° nur sehr langsam ein. Nach einem 5stündigen Erhitzen auf letzte Temperatur war die allermeiste Benzoylverbindung noch intact geblieben, resp. sonst nur unerquickliche Substanz entstanden. Noch höhere Temperatur, ca. 200°, inducirte dunkelbraune, in Schwefelkohlenstoff grösstentheils nicht mehr lösliche Stoffe, und es trat überhaupt totale Verschmierung ein.

Wir gelangen nun zu einer neuen Gruppe von Stoffen, welche scheinbar durch die Addition von Senfölen zum Auramin entstehen. Diese Körper sind als Thioharnstoffabkömmlinge zu betrachten; ihre Nomenclatur bietet Umständlichkeiten, weshalb wir dieselben — unmittelbar nach den an der Synthese betheiligten Ausgangsstoffen — ohne weiteres als

Senföl-Auramine

benennen.

Unter vier solchen Senföl-Auraminen ist insbesondere eingehender untersucht worden das

Phenylsenföl-Auramin,

$$C_{17}H_{21}N_3 + C_7H_5NS = C_{24}H_{26}N_4S.$$

Eine bei etwa 40° gesättigte alkoholische Lösung von Auramin wurde mit der molekularen Menge Phenylsenföl[1]) (z. B. 10,1 Grm. Phenylsenföl auf 20 Grm. Auramin) versetzt. Nach wenigen Minuten trübte sich — bei beständigem Umrühren — die Flüssigkeit unter einer Temperaturerhöhung von 5°—8°. Sie schied dann sehr reichlich ein dottergelbes, feinkörniges Pulver aus, welches abgesogen, mit verdünntem Alkohol, dann mit Aether gewaschen, zuletzt bei 110° getrocknet und analysirt wurde.

Die eingeengte Mutterlauge lieferte eine weitere Menge ähnliches Präparat; einmaliges Umlösen aus Alkohol genügte zur völligen Reinigung.

Analysenergebnisse:

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{24}	288	71,64	71,89	71,93 %
H_{26}	26	6,46	6,49	6,39 „
N_4	56	13,94	14,06 %	—
S	32	7,96	7,73 „	—
	402	100,00	100,17 %	—

Bildungsgleichung des Auraminthioharnstoffs:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NH + S{=}C{=}N - C_6H_5 = [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N - CS - NH \cdot C_6H_5.$$

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin:

Gefunden:		Berechnet für $C_{24}H_{26}N_4S$:
231,6	244,3 (Mittel 238)	402.

Phenylsenföl-Auramin disociirt sich hiernach, wenigstens scheinbar, selbst in seiner Naphtalinlösung. Durch Aether wurde übrigens das Naphtalin weggelöst, und unveränderter (resp. regenerirter) Harnstoff zurückgelassen.

[1]) Das verwendete Phenylsenföl siedete von 219° — 220° bei 720 Mm. B. (angeg. 222°).

Wie schon erwähnt, scheidet sich das Phenylsenföl-Auramin aus einer alkoholischen Lösung dottergelb und pulverig-krystallinisch ab; unter einer starken Lupe sind sehr feine Nädelchen zu erkennen. Auch aus Xylol krystallisirt es in gleicher Weise. Das gelbe Pulver wird gegen 180° dunkelroth; bei 194° bis 195° schmilzt es zu einer rubinrothen, völlig klaren Flüssigkeit. Noch weitere Temperaturerhöhung führt zur Entwicklung senfölartig riechender Dämpfe.

Das Phenylsenföl-Auramin ist in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, spärlich löslich in Alkohol, Benzol, auch Toluol, selbst in der Wärme, nur mässig löslich in heissem Xylol und schmelzendem Naphtalin, überall mit orangegelber Farbe. 100 Ccm. bei 16° gesättigter, alkoholischer Lösung enthielten 0,717 Grm. des Thioharnstoffderivats. — Die Ausbeuten an diesem Körper waren sehr gute:

1.	10,5	Grm.	Auramin	u.	5,3	Grm.	Phenylsenföl	gaben	14,2 Grm.
2.	15,0	„	„	„	7,6	„	„	„	20,4 „
3.	20,0	„	„	„	10,2	„	„	„	27,0 „

reines Phenylsenföl-Auramin, ca. 90 % der theoretischen Menge.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Auraminderivat mit rother Farbe gelöst; dann tritt der farblose Zustand, resp. totale Zersetzung ein. — Hinzugegebenes Ammoniak schied in gelblich-weissen Flocken Tetramethyldiamidobenzophenon aus, welches abfiltrirt und mit heissem Wasser extrahirt wurde. (Schmelzpunkt des aus Benzol in silberweissen Blättchen krystallisirten Benzophenonderivats 172°—173°.) Das heisse Filtrat krystallisirte in federbartartig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmelzp.[1]) 152°—153°. Ihr Schwefelgehalt stimmte auf denjenigen des Phenylthioharnstoffs, $C_7H_8N_2S$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_8N_2S$:
Schwefel	21,12	21,05 %.

Nach diesen Ergebnissen zersetzt sich das Phenylsenföl-Auramin mit Salzsäure offenbar im Sinne der folgenden Gleichung:

---

[1]) Der Schmelzpunkt nachfolgender Verbindung wird von Clermont, Ber. 9, 446, zu 154° angegeben.

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N-CS-NH.C_6H_5 + H_2O =$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}O + H_2N-CS-NHC_6H_5.$$

Von Interesse war, die Einwirkung auch des Schwefelkohlenstoffs auf das Phenylsenföl-Auramin kennen zu lernen. Soweit vorauszusehen, musste sie zur Bildung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon und ausserdem, wenigstens als Durchgangsverbindung, eines sulfocarbonylirten Monophenylthioharnstoffs, $S{=}C{=}N-CS-NH.C_6H_5$ (Reactionsgleichung s. später), führen. — Beim rückfliessenden Sieden wirkt Schwefelkohlenstoff auf das Phenylsenföl-Auramin gar nicht und selbst beim anhaltenden Erhitzen auf 100° nur höchst unvollständig ein. — Dagegen vollzog sich bei ca. 150° mit 4—5stündiger Operationsdauer eine durchgreifende Metamorphose. Die einzelnen Röhren enthielten ca. 8 Grm. Phenylsenföl-Auramin und das 3—4fache Gewicht Schwefelkohlenstoff. Druck war nach dem Erkalten nicht vorhanden. Der Rohrinhalt bestand aus einer gelbbraunen, grobkörnigen Krystallmasse und dunkelroth gefärbtem Schwefelkohlenstoff. Nun wurde das gesamte Reactionsprodukt mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff vermischt und ausgekocht, dieser heiss filtrirt. — Zahlreiche braunrothe bis braungelbe, tafelförmige Krystalle blieben ungelöst. (Wir kommen auf diese später zu sprechen.) Die rothe, im auffallenden Licht olivengrüne Schwefelkohlenstofflösung wurde abgedunstet, und hierbei ein dunkelrother, theils öliger, theils krystallinischer Rückstand erhalten, mit deutlichem Geruch nach Phenylsenföl. Durch Extraction mit Aether und Verjagung desselben erhielten wir noch rohes Phenylsenföl. Das durch Destillation mit Wasser gereinigte und dann wieder mit Aether gesonderte Oel siedete von 217°—220° (uncorr., angegeben für Phenylsenföl 222°) und besass auch sonst die Eigenschaften des Phenylsenföls. Der in Aether unlösliche Theil des Schwefelkohlenstoffrückstandes löste sich gänzlich in heissem Alkohol, welcher beim Erkalten in reichlicher Menge feine, dunkelrothe Nadeln fallen liess. Diese gingen beim zweimaligen Umlösen aus Alkohol, dann Xylol in rothviolette, stahlblau schillernde Nadeln vom Schmelzp. 201°—202° über und sie besassen überhaupt alle Eigenschaften des Tetramethyldiamidothiobenzophenons. Die eingeengten alkoholischen Mutterlaugen secernirten wieder solche nadlige Krystalle, die abfiltrirt

wurden. Dagegen bildete der Rückstand der letzten Mutterlauge eine dunkle, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Beim Erhitzen einer kleinen Partie derselben unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzte sich die Hauptmenge (schwarzer, widrig riechender, compacter Destillationsrückstand) und gingen blos sehr geringe Mengen eines öligen Körpers über, der bald krystallinisch erstarrte und von 140°—145° schmolz.

Bessere Resultate ergab die Destillation im stark luftverdünnten Raum, indem oben erwähntes gelbes, bald erstarrendes Oel von 110° an reichlich überging und durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol in feinen, weissen Blättchen vom Schmelzp. 152°—153° erhalten wurde. Dieser Schmelzpunkt[1]), die übrigen Eigenschaften, wie auch der Schwefelgehalt stimmten auf das Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2 = C_{13}H_{12}N_2S$.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$:
Schwefel	14,15	13,88	14,04 %.

Die früher erwähnten, in Schwefelkohlenstoff nicht löslichen, braungelben bis braunrothen, tafelförmigen Krystalle wurden, um noch anhaftendes Thioketon zu entfernen, mit warmem Benzol — worin sie sich ebenfalls nicht lösten — so lange gewaschen, bis es ungefärbt ablief. Sie schmolzen bei etwa 210°—215° und wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus nicht zu viel heissem Alkohol nun in grossen, rothgelben, violett schillernden Tafeln bis mitunter Prismen vom scharfen Schmelzp. 220°—221° erhalten. Die Vorprüfung ergab einen Gehalt an Schwefel. Bei 100° änderte der lufttrockne Körper sein Gewicht nicht.

Die ersten Analysen, sowohl Kohlenstoff-Wasserstoff-, als auch Stickstoff- und Schwefelbestimmungen, entsprechen noch am ehesten der Formel $C_{37}H_{40}N_8S_2$. Doch war dieselbe mit den Spaltungsderivaten der Verbindung nicht wohl in Einklang zu bringen. Dadurch wurden neue, unter besondern Cautelen ausgeführte Analysen (Verbrennungen) veranlasst, welche jetzt auf den viel einfacheren Ausdruck, $C_{18}H_{22}N_4S$, stimmten — und eine zugleich vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung

[1]) A. Michael giebt in den Ber. 18, Ref. 72 den Schmelzpunkt zu 153° an.

in Eisessig (da sich die Substanz in Naphtalin bei dessen Schmelztemperatur zu wenig löst) bestätigte diese Schlussfolgerung.

	Berechnet:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	
C_{18}	216	66,26	66,06	66,05	66,31	%
H_{22}	22	6,75	6,83	6,54	6,76	„
N_4	56	17,17	17,05	17,11	16,93	„
S	32	9,82	9,94	9,62	9,69	„
	326	100,00.				

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig[1]):

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4S$:
312,9	326.

Der Körper ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, spurenweise löslich in Aether, kaltem Wasser und schmelzendem Naphtalin, ziemlich spärlich in heissem Wasser und Eisessig, sehr reichlich in Alkohol, namentlich in der Wärme. Die Lösungen sind orange bis braungelb. Während die Verbindung aus heissem Alkohol in den schon erwähnten grossen Tafeln anschiesst, krystallisirt sie aus heissem Wasser oder stark verdünntem Alkohol in kleinen, schwach bräunlich-gelben Nadeln, gleichfalls mit bläulichem Oberflächenschimmer.

Aufschluss über die Constitution dieses Körpers, ($C_{18}H_{22}N_4S$) lieferte sein Verhalten zur Salzsäure. Er löst sich auch in verdünnter Säure unter orangegelber Farbe rasch auf, welche aber, namentlich beim Erwärmen, rasch verschwindet.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu dieser Lösung fielen sofort gelblichweisse Flocken aus, die aus Benzol in weissen, glänzenden Schüppchen krystallisirten und schwefelfrei waren; ihr Schmelzp. 172°—173° wies zweifellos auf das Tetramethyldiamidobenzophenon hin. Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei Chlorammonium zurückblieb, während der abdestillirte alkoholische Auszug farblose Prismen hinterliess. Ihre wässrige Lösung wurde durch Ferrisalze

[1]) Als Molekulardepression für Eisessig ist die Constante 39 angenommen.

blutroth gefärbt; Cuprisalze (unter Zusatz von schwefliger Säure) erzeugen sogleich einen weissen, pulverigen, Silbernitrat einen weissen, körnigen, leicht ammoniaklöslichen Niederschlag. Nach diesen Reactionen musste Rhodanammonium, resp. Rhodanwasserstoff entstanden sein.

Der bis jetzt fragliche Körper kann demnach nur das Rhodanat des Auramins sein, und die aus den zuletzt aufgeführten Analysen abgeleitete empirische Formel $C_{18}H_{22}N_4S$ stimmt wirklich mit derjenigen eines solchen Salzes

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NH\,.\,HSCN$$

überein.

Auch die bei der Salzsäurespaltung gebildete Tetramethyldiamidobenzophenonmenge bestätigte diese Annahme:

1. 0,105 Grm. Rhodanwasserstoffverbindung gaben 0,0852 Grm. Keton (berechnet 0,0863 Grm.).

2. 0,102 Grm. Rhodanwasserstoffverbindung gaben 0,0832 Grm. Keton (berechnet 0,0838 Grm.).

Gräbe[1]) bereits gedenkt in Kürze des Auraminsulfocyanats, er theilt wörtlich mit: „Auraminlösungen werden durch Rhodankalium gelb gefällt. Das so erhaltene Salz schmilzt bei 200° bis 210° und entspricht die Menge der Sulfocyansäure der Formel

$$C_{15}H_{21}N_{31}\,.\,CNSH + H_2O".^2)$$

Krystallwasser enthielt unser Präparat nicht. Wir haben daher um so mehr für nöthig gehalten, die Rhodanwasserstoffverbindung auch noch in anderer Weise darzustellen. — Versetzt man eine heisse, alkoholische Solution des Auramins mit einer concentrirten Rhodanammoniumlösung, so treten sofort Dunkelrothfärbung und ein starker Geruch nach Ammoniak auf, worauf beim Erkalten licht bräunlichgelbe Nadeln oder Säulen auskrystallisiren. Auf Zusatz von Rhodanammonium zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Auramins bildete sich ein gelber, krystallinisch pulvriger Niederschlag.

Die beiden Präparate wurden aus Alkohol umgelöst und hierbei übereinstimmend in denselben stahlblau schimmernden, allerdings etwas heller gefärbten Tafeln (wohl sicher in Folge

---

[1]) Ber. **20**, 3265.

[2]) Sollte jedenfalls heissen:

$$C_{17}H_{21}N_3\,.\,CNSH + H_2O.$$

Fehlens einer spurenweisen Pigmenteinmischung), wie früher und vom gleichen Schmelzpunkt 220°—221° erhalten.

Bei 110° erlitt das lufttrockne Präparat keine Gewichtsabnahme. Schwefelgehalt, wie erwartet, gefunden 9,61 %, berechnet 9,82 %.

Der Schwefelkohlenstoff wirkt somit auf das Phenylsenföl-Auramin in ziemlich complicirter Weise ein.

Nachgewiesen worden sind folgende Zersetzungsprodukte:

1. Rhodanat des Auramins, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CNH \cdot CNSH$.
2. Tetramethyldiamidothiobenzophenon, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C=S$.
3. Phenylsenföl, $S\_C\_N-C_6H_5$.
4. Thiocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$.

Annähernde Bestimmungen ergaben folgende Stoffmengen:

25 %—30 % Rhodanat des Auramins,
40 %—45 % Thioketon und Thioharnstoff,
20 %—25 % Phenylsenföl und unerquickliche Stoffe.

Die Bildung des Thioketons, Senföls und Rhodanats erklären sich unschwer im Sinne nachstehender Gleichungen:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C\_N-CS-NHC_6H_5 + CS_2 =$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CS + S\_C\_N-CS-NHC_6H_5$$
(Thioketon)

$$S\_C\_N-CS-NHC_6H_5 = S\_C\_NH + S\_C\_N-C_6H_5.$$
(Phenylsenföl)

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C\_N-CS-NHC_6H_5 + HSCN =$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C\_NH \cdot HSCN + S\_C\_NC_6H_5.$$
(Auraminsulfocyanat) (Phenylsenföl).

Wie früher erwähnt wurde, tritt beim stärkeren Erhitzen des Phenylsenföl-Auramins der Geruch nach Senföl auf. Durch Rhodanwasserstoff (wohl auch Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff u. s. w.) wird der Zerfall dieses Thioharnstoffs in Senföl und das basische Auramin, wie nothwendig anzunehmen, sehr gefördert werden.

Der Diphenylthioharnstoff entsteht muthmasslich durch eine secundäre Reaction; es sei daran erinnert, dass Phenylsenföl unter Umständen leicht in diesen Körper übergeht und ferner, dass auch unerquickliche Stoffe entstanden waren.

Methylsenföl-Auramin,

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}CS{-}NH.CH_3 = C_{19}H_{24}N_4S.$

Zu einer warm gesättigten alkoholischen Lösung von Auramin wurde die berechnete Menge Methylsenföl (z. B. 10 Grm. Auramin und 2,7 Grm. Senföl) gesetzt. Deutliche Farbenänderung oder eine Temperaturerhöhung trat nicht ein. Beim langsamen Erkalten fiel ein fein krystallinisches Pulver in grosser Menge aus. Durch mehrmals wiederholtes Umlösen aus heissem Alkohol konnten wir den ganz reinen, constant schmelzenden Körper erhalten.

Rascher wird das Ziel erreicht, wenn man das obige krystallinische Pulver mit wenig Alkohol kurze Zeit auskocht, heiss abfiltrirt und mit kaltem Alkohol nachwäscht. Das zurückbleibende Krystallmehl ist ebenfalls der völlig reine Schwefelharnstoff.

Schwefelgehalt der bei 110° getrockneten Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_4S$:
Schwefel	9,50	9,41 %.

Das Methylsenföl-Auramin krystallisirt aus warmem Alkohol beim langsamen Erkalten in sehr feinen, blassgelben, glänzenden, völlig geruchlosen Nadeln; sie färben sich von 185° an dunkler und schmelzen darauf scharf bei 203°—203½°. Die rothe Schmelze zersetzt sich einige Grade höher unter Entwicklung von gelben Dämpfen und mit dem Geruch nach Methylsenföl. — In Wasser und Aether ist das Methylsenföl-Auramin beinahe unlöslich, in kaltem Alkohol sehr spärlich, in heissem Alkohol und schon in kaltem Benzol reichlich löslich, auch in schmelzendem Naphtalin. Die Lösungen in Naphtalin und Alkohol sind rothgelb, die in Benzol citronengelb.

Aethylsenföl-Auramin,

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}CS{-}NH.C_2H_5 = C_{20}H_{26}N_4S.$

Versetzt man Auramin in warmer alkoholischer Lösung mit dem gleichmolekularen Betrag Aethylsenföl (z. B. 10 Grm. Auramin und 3,2 Grm. Senföl), so färbt sie sich etwas dunkler, und ihre Temperatur steigt um einige Grade. Beim langsamen Erkalten scheidet sich sehr reichlich ein feinkrystallinisches,

dunkelgelbes Pulver aus, von noch wenig constantem Schmelzp. (165°—170°). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol war ein völlig reines Präparat nur sehr schwer zu erhalten, dagegen ohne Weiteres bei zwei- bis dreimaligem Ausziehen des Krystallpulvers mit wenig heissem Alkohol.

Schwefelgehalt des bei 100° getrockneten Körpers:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4S$:
Schwefel	9,01	9,04 %.

Aethylsenföl-Auramin krystallisirt aus heissem Alkohol, wenn völlig rein, in orangegelben, feinen Prismen, sonst bildet es meist nur ein dunkel-orangegelbes Pulver, unter der Lupe sind Täfelchen zu erkennen. Schmelzp. 179°; Schmelze dunkelroth. — Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen sehr denen des Methylsenföl-Auramins.

Noch sei erwähnt, dass Versuche, das Molekulargewicht des Methyl- und Aethylsenföl-Auramins in Naphtalin zu bestimmen, auf eine beträchtliche Dissociation schliessen lassen.

Methylsenföl-Auramin, $C_{19}H_{24}N_4S$, gefunden 251,8 259,9 (Mittel 256), berechnet 340.

Aethylsenföl-Auramin, $C_{20}H_{26}N_4S$, gefunden 291,9 295,8 (Mittel 294), berechnet 354.

Allylsenföl-Auramin,

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N{-}CS{-}NH.C_3H_5 = C_{21}H_{26}N_4S.$$

Wir verfuhren wie bei der Darstellung des Methyl- und Aethylsenföl-Auramins, doch unter Benutzung natürlich von Allylsenföl (auf 10 Grm. Auramin genommen 3,3 Grm. dieser Verbindung). Die warme alkoholische Lösung des Thioharnstoffs krystallisirte beim Erkalten in gelblichen, noch wenig constant schmelzenden Nadeln, welche erst durch wiederholtes Umlösen aus Benzol-Alkohol ganz rein erhalten wurden.

Analysenergebnisse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{21}	252	68,85	68,71 %
H_{26}	26	7,10	7,10 „
N_4	56	15,30	—
S	32	8,75	9,03 „
	366	100,00.	

Auch die Molekulargewichtsbestimmung gab hier, im Gegensatz zum Resultat mit den drei zuvor beschriebenen Senföl-Auraminen, plausible Werthe.

Gefunden für das Allylsenföl-Auramin, $C_{21}H_{26}N_4S$, in Naphtalin 388 und 379 (Mittel 383,5), berechnetes Molekulargewicht 366.

Das Allylsenföl-Auramin bildet (aus Benzol) citronengelbe, glänzende Säulen oder (aus Alkohol) gleichfarbige, haarfeine, lange Nadeln, welche an der Luft bald graugelb und matter glänzend werden; der Schmelzpunkt beider Präparate liegt bei 160° bis 161°. Der Thioharnstoff löst sich in Wasser und Aether höchstens spurenweise, spärlich in kaltem, reichlicher in warmem Alkohol, leicht endlich in warmem Benzol und schmelzendem Naphtalin.

100 Ccm. gesättigte alkoholische Lösung von 18° liessen zurück 1,7 Grm. der Verbindung.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Allylsenföl-Auramin (analog wie die correspondirende Phenylverbindung) sofort mit rother, beim Erwärmen rasch verschwindender Farbe gelöst — und Ammoniak fällt daraus reichlich Tetramethyldiamidobenzophenon. Dem Verdampfungsrückstande des Filtrats entzieht Aether Allylthioharnstoff, $H_2N—CS—NH.C_3H_5$, welcher aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte und sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich reichlich löste. Schmelzp. 74°—75° (angegeben 74°).

Schwefelbestimmung:

Berechnet für den Allylthioharnstoff, $C_4H_8N_2S$, 27,58 %, gefunden 27,74 % Schwefel.

Vor sich gegangene Umsetzung:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}N-CS—NH.C_3H_5 + H_2O =$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CO + H_2N—CS—NH.C_3H_5.$$

Durch Schwefelkohlenstoff wird das Allylsenföl-Auramin ganz analog dem Phenylsenfölderivat zersetzt, resp. es entstehen Tetramethyldiamidothiobenzophenon, das Rhodanat des Auramins, Allylsenföl und symmetrischer Diallylthioharnstoff.

Wir haben das Allylsenföl-Auramin mit dem 3—4 fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff ca. 3 Stunden lang auf 110° bis 120° erhitzt. (Bei höherer Temperatur bildeten sich reichlich schmierige Produkte.) Die dunkelrothe, theils körnig krystal-

linische, theils flüssige Reactionsmasse hinterliess beim Auskochen mit Schwefelkohlenstoff und Nachwaschen mit Benzol bräunlichgelbe, blau schimmernde Tafeln vom Schmelzp. 215°, welche hiernach und gemäss ihren übrigen Eigenschaften das Sulfocyanat des Auramins sein mussten. Durch Krystallisation aus Alkohol ist dieses Salz ganz rein erhalten, und seine Gegenwart schliesslich auch analytisch festgestellt worden.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4S$:	Gefunden:
Kohlenstoff	66,26	66,62 %
Wasserstoff	6,75	6,75 „.

Der theils ölige, theils krystallinische Abdunstungsrückstand vom Schwefelkohlenstoffauszug (s. oben) roch scharf nach Allylsenföl. Wirklich destillirte im Oelbad diese Verbindung über (Kochpunkt 145°—150°). Die zurückgebliebene dunkelrothe Masse krystallisirte aus warmem Alkohol in rothen Nadeln vom Habitus des Tetramethyldiamidothiobenzophenons, welche nach mehrmaligem Umlösen auch den festen Schmelzpunkt 201°—202° dieser Verbindung erlangten.

Nach den Angaben von Otto Hecht[1]) ist der hier gleichfalls zu erwartende symmetr. Diallylthioharnstoff, $CS(NHC_3H_5)_2$ in Alkohol leicht löslich — und demgemäss musste er in den letzten alkoholischen Mutterlaugen des Thioketons zu finden sein. Diese schieden mit vielem Wasser und bei Eiskühlung feine, längliche Blätter aus. Beim Umlösen aus Alkohol oder aus heissem Wasser entstanden glänzende, weisse, blättrige Krystalle vom Schmelzp. 51°—52° (angegeben 49,5°); es sind dies dem Diallylthioharnstoff zukommende Eigenschaften.

Die Schwefelbestimmung bestätigte gleichfalls die Gegenwart dieses Körpers,

Gefunden 20,53 % und 20,60 %, berechnet für obigen Schwefelharnstoff, $C_7H_{12}N_2S$, 20,51 % Schwefel.

Zürich, I. Universitäts-Laborat., Sommersemester 1893.

---

[1]) Ber. 23, 287.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Reductionsprodukte des starren α-Dichlorcyanäthyls;

von

J. Troeger.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

R. Otto und K. Voigt beschreiben in Bd. 36, S. 87 dies. Journ. die Bildung des Cyanurtriäthyls ($C_9H_{15}N_3$) sowie einer Base von der Formel $C_9H_{16}N_2$. Beide Verbindungen wurden durch Reduction aus dem starren α-Dichlorcyanäthyl erhalten; jedoch ergab sich die genannte Base nur in sehr geringer Menge. Da einerseits eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Base fehlte, andererseits in Folge der geringen Menge derselben eine eingehendere Untersuchung unterblieb, so habe ich mich auf Veranlassung von R. Otto näher mit dem Studium der Base befasst.

Ausser dem Cyanurtriäthyl und der Base beobachteten R. Otto und K. Voigt bei der Reduction des starren α-Dichlorcyanäthyls noch ein chlorhaltiges Zwischenprodukt. Da dessen Isolirung seitens genannter Verfasser unterblieb, so wurde auch die Reindarstellung und Untersuchung dieses Zwischenproduktes mit in den Rahmen dieser Arbeit gezogen.

Im Nachfolgenden soll nun über die Reductionsprodukte in der Reihenfolge, wie sie sich bei dem Reductionsprocesse des starren α-Dichlorcyanäthyls ergeben, kurz berichtet werden.

I. Ueberführung des starren α-Dichlorcyanäthyls in ein tripolymeres α-Monochlorcyanäthyl $(CH_3CHCl.CN)_3$.

In der schon oben citirten Abhandlung ist erwähnt, dass schon kurze Zeit nach der ersten stürmischen Reaction, welche durch die Einwirkung des Zinks auf die saure Lösung des starren α-Dichlorcyanäthyls zu stande kommt, ein chlorhaltiger, nicht erstarrender Körper sich durch Aether der sauren Flüssigkeit entziehen lässt. Da ferner nach der genannten stürmischen Reaction durch Wasser starres α-Dichlorcyanäthyl nicht

mehr ausgefällt werden konnte, das Reactionsprodukt andererseits durch Kältemittel nicht zum Erstarren zu bringen war, so lag die Vermuthung nahe, dass in demselben ein Zwischenprodukt vom starren Dichlorcyanäthyl zum Cyanurtriäthyl, also ein nur theilweise reducirtes Dichlorcyanäthyl vorliegen müsse. Durch eine Reihe von Versuchen wurde diese Annahme bestätigt und zwar wurden bei Ausführung der Versuche stets die von Otto und Voigt angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten.

100 Grm. des starren α-Dichlorcyanäthyls wurden in einem grossen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit so viel Weingeist (ca. 95procent.) behandelt, dass beim Erwärmen auf dem Wasserbade eben Lösung eintrat. Versetzt man die noch warme Lösung hierauf mit 300 Grm. granulirtem Zink und 50 Grm. Eisessig, so tritt sehr bald eine äusserst lebhafte Reaction ein, welche durch mässiges Kühlen möglichst regulirt wird. Nachdem diese stürmische Entwicklung vorüber, wird der Kolbeninhalt noch ca. 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, und dann die alkoholische Flüssigkeit von dem unveränderten Zink abfiltrirt. Fügt man nunmehr zu diesem Filtrate eine reichliche Menge Wasser, sowie etwas concentrirte Salzsäure (zur Vermeidung der Abscheidung von basischem Zinksalz), so wird allerdings unverändertes Nitril nicht abgeschieden, wohl aber setzt sich allmählich ein Oel in reichlicher Menge ab. Durch Ausäthern lässt sich dasselbe entziehen und hinterbleibt nach dem Abdunsten der zuvor mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung als eine schwach gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit. Das so gewonnene Produkt ist chlor- und stickstoffhaltig; bei gewöhnlichem Druck erhitzt, erleidet es Zersetzung, während es sich mit Wasserdampf, wenn auch etwas schwer, verflüchtigen lässt.

Analysen von Oelen verschiedener Darstellungsweise ergaben nachfolgende Werthe:

Produkt 1. Cl = 40,34 %, N = 16,02 %.
Produkt 2. Cl = 39,77 %, C = 43,72 %, H = 6,75 %.
Produkt 3. C = 42,61 %, H = 5,42 %.

Da ein Körper von der Zusammensetzung $(CH_3CHClCN)_3$ nachfolgende Werthe verlangt:

C = 40,22 %, H = 4,47 %, Cl = 39,76 %, N = 15,54 %,

die Kohlenwasserstoffbestimmungen bei Produkt 2 und 3 aber auf eine Beimengung eines kohlenstoff-, sowie wasserstoffreicheren Körpers hinweisen, und diese Beimengung aller Wahrscheinlichkeit nach nur Cyanurtriäthyl sein konnte, so wurde versucht, das Oel durch fractionirte Destillation im Vacuum zu reinigen, nachdem die Destillation bei gewöhnlichem Druck Zersetzung des Oeles zur Folge gehabt hatte.

Ein diesbezüglicher Fractionsversuch, bei 80 Mm. Druck ausgeführt, ergab ein farbloses Destillat bei 120°, welches bei gewöhnlichem Drucke fractionirt, sich als das bei 193°—195° siedende Cyanurtriäthyl erwies. Fractionen über 120° im Vacuum bestanden nur aus Zersetzungsprodukten des chlorhaltigen Oeles.

Da nun bis 120° keine Zersetzung des Oeles eintritt, so war somit ein Mittel gefunden, das chlorhaltige Oel von dem weiteren Reductionsprodukte, dem Cyanurtriäthyl, zu befreien.

Zu diesem Zwecke entfernt man durch Destillation im Vacuum den bis 120° übergehenden Antheil und reinigt das rückständige Oel durch Destillation mit Wasserdampf.

Bemerkt sei noch, dass in einem Falle, wo die Reduction eine unvollständige war, unverändertes Ausgangsprodukt, starres α-Dichlorcyanäthyl in dem Oel gelöst blieb, was einerseits sich durch die Abscheidung des starren Nitrils bei längerem Stehen des Oeles bemerkbar machte, andererseits aber auch durch Analysen sich bestätigte.

Um in einem solchen Falle das Oel rein zu gewinnen, wurde das noch starres Nitril enthaltende Produkt in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub bei Ausschluss von Eisessig bei Wasserbadwärme weiter reducirt.

Mittelst Wasser lässt sich nach stattgefundener Reduction aus der alkoholischen Lösung das chlorhaltige Oel wieder abscheiden und ist nach dem Reinigen und Trocknen in obiger Weise auf eine etwaige Beimengung von Cyanurtriäthyl in einem Antheile des Oeles zu prüfen. Ist Cyanurtriäthyl bei dem Reductionsprocesse entstanden, so schlägt man den oben beschriebenen Weg ein; ist hingegen das Oel frei davon, so kann man den nicht im Vacuum fractionirten Antheil direct zur Analyse verwenden.

Im Nachfolgenden soll die Analyse eines Oeles angeführt

werden, das ursprünglich noch starres Nitril enthielt und durch weitere Reduction in ein von Cyanurtriäthyl freies Produkt übergeführt wurde.

1. 0,1560 Grm. Substanz[1]), im geschlossenen Rohr mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,2283 Grm. CO_2 und 0,0662 Grm. H_2O, entsprechend 0,062264 Grm. Kohlenstoff u. 0,007355 Grm. Wasserstoff.

2. 0,1843 Grm. Substanz gaben bei 749 Mm. Druck und 23° 25,8 Ccm. Stickstoff.

3. 0,2590 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,4230 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,10464 Grm. Chlor.

	Berechnet für $(CH_3CHClCN)_3 = C_9H_{12}Cl_3N_3$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	40,22 %	39,91 %	—	—
H_{12}	12	4,47 „	4,71 „	—	—
Cl_3	106,5	39,66 „	—	—	40,40 %
N_3	42	15,54 „	—	15,54 %	—
	268,5	99,99 %.			

Es sei noch erwähnt, dass es ausser der Elementaranalyse keinen anderen Weg giebt, um die Reinheit des Oeles zu erkennen, da alle bisher mit dem gereinigten Oele angestellten Reactionen keinerlei fassbaren Produkte, die zu einer anderen Reinigungsmethode hätten führen können, ergaben.

Es war somit, wie aus obiger Analyse zu ersehen, gelungen, das Zwischenprodukt $(CH_3CHCl.CN)_3$ zu isoliren, welches als erstes Reductionsprodukt des starren α-Dichlorcyanäthyls anzusehen ist. Dass wir es hier mit einem tripolymeren Monochlorcyanäthyl zu thun haben, liess sich zwar auf dem gewöhnlichen Wege, mittelst Dampfdichtebestimmung, nicht ermitteln, dürfte jedoch hier ausser allem Zweifel sein, da ja das erhaltene Produkt das Uebergangsglied vom trimolekularen α-Dichlorcyanäthyl zum Cyanurtriäthyl, einer gleichfalls trimolekularen Verbindung, bildet.

II. Reduction des starren α-Dichlorcyanäthyls zu Cyanurtriäthyl, resp. zur Base $C_9H_{16}N_2$.

In einer Nachschrift der oben erwähnten Abhandlung geben Otto und Voigt an, dass einige, mit kleinen Mengen

[1]) Das Oel wurde in einem kleinen Schiffchen aus schwer schmelzbarem Glas abgewogen und im Rohr gut mit dem Kupferoxyd gemischt, da die bei der Verbrennung auftretende Kohle schwer verbrennt.

angestellte Orientirungsversuche, bei welchen die Reduction des Dichlorcyanäthyls in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub ohne Zusatz von Eisessig erfolgte, auf eine bessere Ausbeute an Cyanurtriäthyl hinzuweisen schienen. Um diese Vermuthung näher zu prüfen, wurden drei Versuche in nachfolgender Weise angestellt.

20 Grm. starres Dichlorcyanäthyl, in der Wärme in einer hinreichenden Menge Alkohol gelöst, gaben nach Zusatz von Zinkstaub zu der erwärmten Lösung eine lebhafte Reaction. Durch wiederholtes Eintragen von Zinkstaub und Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaction weiter geführt. Da in Folge der Bildung von basischem Chlorzink sich sehr leicht eine harte Masse am Boden des Gefässes absetzt, so empfiehlt es sich, zuweilen die alkoholische Lösung von dem Bodensatz abzugiessen und von Neuem mit Zinkstaub zu behandeln. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde die alkoholische Lösung vom Zinkstaub und basischem Zinksalz abfiltrirt, dann das Filtrat mit viel Wasser versetzt und das hierbei sich abscheidende basische Chlorzink mit wenig Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Nachdem eine Vorprobe ergeben, dass aus salzsaurer Lösung nicht alles Reactionsprodukt durch Aether sich entziehen liess, wurde die saure Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge versetzt, so dass der grösste Theil des anfangs ausgeschiedenen Zinhydroxyds wieder in Lösung ging und dann diese stark alkalische Flüssigkeit ausgeäthert.

Die ätherische Lösung, mit Chlorcalcium getrocknet und dann von Aether befreit, ergab einen öligen Rückstand, der bei der fractionirten Destillation 10 Grm. des reinen bei 193° bis 195° siedenden Cyanurtriäthyls und 4 Grm. Base: $C_9H_{16}N_2$ vom Siedepunkte 270° lieferte.

Wie aus den Angaben von Otto und Voigt hervorgeht, gaben bei der Reduction in saurer Lösung 100 Grm. starres α-Dichlorcyanäthyl 12,5 Grm. Cyanurtriäthyl (ca. 28%—29%), während die angeführte Reduction bei Ausschluss von Eisessig aus 60 Grm. des starren Nitrils 14 Grm. eines Gemisches von Cyanurtriäthyl und der Base $C_9H_{16}N_2$ ergab, was auf Cyanurtriäthyl allein berechnet, einer Ausbeute von ca. 53% entspricht. Berücksichtigt man noch, dass ein Theil des Cyanurtriäthyls unter Abspaltung von Stickstoff in die vorgenannte

Base übergegangen, so erhöht sich die Ausbeute noch mehr, so dass man diesen Weg entschieden als eine Verbesserung der ursprünglichen Methode ansehen darf.

III. Ueberführung des Cyanurtriäthyls in die Base $C_9H_{16}N_2$.

War durch den im vorigen Abschnitte beschriebenen Reductionsprocess sowohl die gleichzeitige Bildung des Cyanurtriäthyls sowie der Base aus dem starren α-Dichlorcyanäthyl dargethan, so lag es nun nahe, festzustellen, ob die Base durch weitere Reduction sich aus dem Cyanurtriäthyl darstellen lasse.

Zu diesem Zwecke wurden zu der alkoholischen Lösung von 10 Grm. Cyanurtriäthyl Zinkgranalien, sowie ein der Alkoholmenge mindestens gleiches Volumen Eisessig und wenig Wasser gegeben und das Ganze 1 Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit trennt man die alkolische Flüssigkeit von dem überschüssigen Zink durch Filtration, befreit sie hierauf durch Erwärmen möglichst von dem gebildeten Essigäther und Alkohol und versetzt sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit einem reichlichen Ueberschuss von Kalilauge, wobei deutlich der Geruch von Ammoniak bemerkbar ist (Beweis für die Bildung eines Ammonsalzes). Durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit lässt sich nun ein Oel entziehen, das in der Kälte erstarrt und bei der fractionirten Destillation glatt zwischen 268° und 270° übergeht. In allen seinen Eigenschaften sowie im Siedepunkte ist das Reactionsprodukt identisch mit der weiter unten angeführten Base $C_9H_{16}N_2$.

Es war somit der Beweis erbracht, dass die Base ein weiteres Reductionsprodukt des Cyanurtriäthyls ist und aus diesem, wie schon Otto und Voigt vermutheten, im Sinne der nachstehenden Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Cyanurtriäthyl}}{C_9H_{15}N_3} + 4H = \underset{\text{Base}}{C_9H_{16}N_2} + NH_3.$$

Das bei diesem Processe sich bildende Ammoniak wird an die anwesende Essigsäure gebunden und gelangt erst beim Alkalisiren wieder in Freiheit. Was die Ausbeute betrifft, so sei erwähnt, dass sie fast eine quantitative ist.

IV. Ueberführung des starren α-Dichlorcyanäthyls in die Base $C_9H_{18}N_2$.

Aus Obigem ist ersichtlich, dass die Base sich schon bei der Reduction des starren Nitrils in alkoholischer Lösung bei Ausschluss von Eisessig zu bilden vermag, sowie dass sie fast quantitativ aus dem Cyanurtriäthyl durch weitere Reduction in saurer Lösung sich bildet. Da die Base, welche Otto und Voigt schon beobachteten und untersuchten, nur zufällig in sehr geringer Menge von diesen erhalten wurde bei der Darstellung des Cyanurtriäthyls, die Bedingungen zu ihrer Bildung jedoch nicht ermittelt werden konnten, ebenso noch nichts über ihre Constitution feststand, so habe ich versucht, grössere Mengen der Base behufs weiterer Untersuchungen darzustellen. Aus einer grossen Reihe von Versuchen, die alle durchweg zu demselben Resultate führten, ergab sich für die Gewinnung der Base nachfolgendes Verfahren.

Portionen von je 20 Grm. starren α-Dichlorcyanäthyls, in 100 Grm. Alkohol und 150 Grm. Eisessig unter Zusatz von 40 Grm. Wasser bei Wasserbadwärme im Kolben mit Steigrohr gelöst, wurden mit 20—30 Grm. Zinkgranalien versetzt. Nachdem nach vollendeter Reaction noch 2 Mal gleich grosse Mengen von Zinkgranalien zugegeben waren, verblieben die Kolben so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe der alkoholischen Lösung, mit viel Wasser verdünnt, eine klare Flüssigkeit ergab. (Etwa $1^1/_2$—2 tägiges Erwärmen des Kolbeninhalts auf dem Wasserbade war hierzu nöthig.)

Zur weiteren Verarbeitung wurden nun die von 3 Portionen (60 Grm. Ausgangsmaterial) sich ergebenden alkoholischen Lösungen stark mit Wasser verdünnt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst von Alkohol und Essigäther befreit.

Löst man jetzt in der nochmals mit Wasser verdünnten restirenden Flüssigkeit festes Aetzkali auf, so entsteht zunächst ein dicker Niederschlag von Zinkhydroxyd, der, um später besser ausäthern zu können, durch weiteren Zusatz von Aetzkali zum grössten Theil wieder in Lösung zu bringen ist. (Beim Alkalisiren war auch hier stets der Geruch von Ammoniak wahrzunehmen.) Durch zweimaliges Ausäthern der

möglichst dünnflüssigen, noch ungelöstes Zinkhydroxyd enthaltenden alkalischen Flüssigkeit lässt sich derselben die gebildete Base vollständig entziehen. Wird die ätherische Lösung von dem Aether befreit, so hinterbleibt schliesslich das Reactionsprodukt als dickliches, dunkelgefärbtes Oel, dessen Hauptmenge bei der fractionirten Destillation zwischen 268° und 270° übergeht. Es lässt sich das Produkt fast bis auf den letzten Tropfen übertreiben und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse.

Auf diese Weise wurden ca. 70 Grm. Base gewonnen. Aus 60 Grm. starren α-Dichlorcyanäthyls ergaben sich durchschnittlich ca. 7 Grm. Base, was nur einer Ausbeute von ca. 30% entspricht.

Bei all den ausgeführten Versuchen entstand so gut wie nichts von dem Cyanurtriäthyl; auch konnten weitere Reductionsproducte, resp. Zersetzungsprodukte nicht gefasst werden. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass zuvor entstandenes Cyanurtriäthyl, resp. die Base eine Spaltung und Verseifung zu Propionsäure[1]) erfahren habe, so wurde auf diese Säure gefahndet. Dieser Versuch lieferte jedoch ein negatives Resultat, so dass man anzunehmen gezwungen ist, dass die weiteren Reductionsprodukte, resp. Zersetzungsprodukte, die das Minus an der Ausbeute bedingen, gasförmiger Natur sind.

Zur Reinigung der durch fractionirte Destillation gewonnenen Base wurden die verschiedensten Lösungsmittel versucht. In allen nur möglichen, die zur Anwendung kamen, erwies sie sich jedoch schon in der Kälte als äusserst leicht löslich.

In Krystallen konnte sie noch am ehesten aus einer Petrolätherlösung gewonnen werden und zwar zeigte die so gereinigte Base den Schmelzp. 112°—113° (Otto und Voigt geben 111°).

Eine Elementaranalyse bestätigte die von Otto und Voigt festgestellte Formel $C_2H_{16}N_2$.

0,1998 Grm. Substanz gaben 0,5225 Grm. CO_2 und 0,1925 Grm. H_2O, entsprechend 0,1425 Grm. Kohlenstoff und 0,02139 Grm. Wasserstoff.

---

[1]) Zur Prüfung auf Propionsäure neben der reichlich vorhandenen Essigsäure sowie der Salzsäure wurde das von Linnemann, Ann. Chem. 160, 222, angegebene Verfahren angewandt.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	71,1 %	71,32 %
H_{16}	16	10,5 „	10,70 „
N_2	28	18,4 „	—
	152		

Da eine Reinigung mit Hülfe von Salzen ebenfalls sich als unzweckmässig erwies (Umkrystallisiren der Base aus Petroläther hatte grossen Substanzverlust zur Folge), so wurde die Hauptmenge der Base durch fractionirte Destillation gereinigt und das bei 270° Uebergehende aufgefangen.

Wie Otto und Voigt schon nachgewiesen haben, stellt die Verbindung $C_9H_{16}N_2$ eine einsäurige Base dar, die ein salzsaures Salz von der Formel $C_9H_{16}N_2 . HCl$ und ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_{16}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ liefert. Es wurde versucht, noch andere Salze darzustellen, dieselben erwiesen sich fast durchweg als sehr unbeständig. Am beständigsten waren das Golddoppelsalz und das Pikrat.

Golddoppelsalz, $C_9H_{16}N_2 . HCl . AuCl_3$, fällt als eigelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, wenn man Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes der Base fügt. Das Doppelsalz ist leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter wird es dagegen von heissem Wasser gelöst. Beim Einengen der wässrigen Lösung scheidet es sich in schönen, goldglänzenden Krystallnadeln vom Schmelzp. 162° bis 165° ab.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Doppelsalzes gab nachfolgendes Resultat.

0,3743 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,1503 Grm. Gold = 40,15 %.

Berechnet für $C_9H_{16}N_2 . HCl . AuCl_3$ = 40,04 % Au.

Pikrat. Dasselbe wird erhalten, wenn man zu der in Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelösten Base eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure fügt, wobei das Salz in Form von gelben Krystallnadeln ausfällt. Schmelzpunkt des trocknen Salzes ca. 130°.

Verhalten der Base gegen Alkaloïdreagentien. Die Base, die durch ihren mohnartigen, etwas narkotischen Geruch charakterisirt ist, giebt mit den wichtigsten Alkaloïdreagentien Niederschläge, von denen einige schon von Otto

und Voigt erhalten wurden. (Niederschlag mit Jodlösung sowie Kaliumwismuthjodid, eine Fällung mit Quecksilberchlorid, wie sie Otto und Voigt angegeben, liefert die reine Base nicht.)

Die nachfolgenden Reactionen wurden mit einer Lösung der Base in schwefelsäurehaltigem Wasser angestellt.

Kaliumquecksilberjodid	gelbe, ölige Fällung,
Jodlösung	brauner Niederschlag,
Kaliumwismuthjodid	tief rothbraune Fällung,
Kaliumzinkjodid	hellbrauner Niederschlag,
Phosphormolybdänsäure	gelblich weisse } Fällung.
Phosphorwolframsäure	rein weisse }

Verbindungen der Base mit salpetersaurem Silber. Schon Otto und Voigt analysirten eine Silberverbindung, die sie erhalten hatten, indem die salpetersaure Lösung der Base nach Zusatz von Silbernitrat mit Ammoniak neutralisirt wurde. Diese in Folge Mangels an Base nur mit sehr geringen Mengen dargestellte Silberverbindung ergab im Durchschnitt 40,25% Ag, wonach Otto und Voigt die Möglichkeit einer Silberverbindung von der Formel ($C_9H_{15}AgN_2 + {}^1/_2H_2O$) nicht für ausgeschlossen hielten. (Wegen unzureichender Substanz unterblieb eine vollständige Analyse.)

Wäre diese Vermuthung richtig gewesen, so hätte man in der Base eine Verbindung annehmen müssen, die theils einen basischen Charakter besitzt, theils aber auch schwach saure Eigenschaften aufweist, was sich vielleicht durch die Anwesenheit einer (NH)-Gruppe hätte erklären lassen (hiermit steht der entschieden schwach basische Charakter der Base, sowie die Unbeständigkeit ihrer Salze im Einklang). Eine derartige Silberverbindung, resp. Umsetzungsprodukte derselben hätten vielleicht Licht in die Constitution der vorläufig von Otto und Voigt als Imidbase bezeichneten Verbindung $C_9H_{16}N_2$ bringen können und aus diesem Grunde wurden denn auch grössere Mengen dieser Silberverbindung von mir dargestellt.

Eine eingehendere Untersuchung lehrte jedoch, dass die oben ausgesprochene Vermuthung falsch ist, denn wie eine Reihe von Analysen es beweist, ist nicht ein Wasserstoffatom der Base durch Metall ersetzt, sondern es ist ein einfaches Additionsprodukt von salpetersaurem Silber an die Base entstanden.

(Analoga derartiger Additionsprodukte sind reichlich in der Litteratur anzutreffen.)

Zur Darstellung der erwähnten Silberverbindung wurde genau den Angaben von Otto und Voigt gemäss verfahren und ergab sich in den bei weitaus meisten Fällen ein käsiger, weisser Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzp. 122° besass.

Eine Reihe von Silberbestimmungen von Produkten verschiedener Darstellung ergaben nachfolgende Werthe.

1. 0,3218 Grm. Substanz, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, gaben 0,0977 Grm. AgCl = 0,07353 Grm. Ag = 22,85 %.

2. 0,2798 Grm. Substanz gaben, analog behandelt, 0,0846 Grm. AgCl = 0,06367 Grm. Ag = 22,76 %.

3. 0,2418 Grm. Substanz gaben beim Verglühen 0,0550 Grm. Ag = 22,75 %.

4. 0,1916 Grm. Substanz gaben beim Verglühen 0,0440 Grm. Ag = 22,97 %.

5. 0,1037 Grm. Substanz gaben beim Verglühen 0,0232 Grm. Ag = 22,4 %.

6. 0,3758 Grm. Substanz gaben bei 22° und 757 Mm. Druck 47,7 Ccm. Stickstoff = 14,33 %.

	Berechnet für $(C_9H_{16}N_2)_2AgNO_3$ [1]):	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
Ag	22,78	22,85	22,76	22,75	22,97	22,4 %
N	14,77	14,33 %	—	—	—	— .

Diese Verbindung erwies sich aber in keiner Weise identisch mit der von Otto und Voigt erhaltenen; es schienen sonach zwei derartige Additionsprodukte von salpetersaurem Silber an die Base möglich zu sein. Diese Vermuthung fand ihre Bestätigung durch nachfolgenden Versuch. Löst man nämlich die Verbindung vom Schmelzp. 122° in verdünnter Salpetersäure, fügt eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu und neutralisirt mit Ammoniak, so entsteht ein ebenfalls käsig-weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen nicht mehr schmilzt und bei der Analyse einen anderen Werth für Silber ergiebt.

---

[1]) Eine analog zsammengesetzte Verbindung liefert auch das Lophin, welches, wie aus dem weiter unten Angeführten zu ersehen, ein Analogon der Base $C_9H_{16}N_2$ ist.

0,1196 Grm. Substanz gaben beim Verglühen 0,0472 Grm. Ag = 39,5 %.

	Berechnet für $(C_9H_{16}N_2)_2(AgNO_3)_3$:	Gefunden:
Ag	39,8	39,5 %.

Da die Menge der neuen Silberverbindung in keinem Verhältniss stand zu der angewandten Substanzmenge (Silberverbindung vom Schmelzp. 122°), so wurde das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage, das zuvor genau neutral gemacht worden war, so lange mit Ammoniak versetzt, als noch eine Fällung entstand. Auch hier gab die Analyse der getrockneten Fällung einen auf die Formel $(C_9H_{16}N_2)_2(AgNO_3)_3$ stimmenden Werth, nämlich 40,09 % Ag.

Es ist sonach ein genaues Neutralisiren nicht blos unnöthig, sondern sogar fehlerhaft, da sonst ein nicht unbeträchtlicher Theil von Substanz verloren geht. Da somit zwei verschiedene Additionsprodukte von salpetersaurem Silber an die Base entstehen können, so sei hier noch erwähnt, dass die silberreichere Verbindung sich zu bilden scheint, wenn salpetersaures Silber der Base gegenüber in sehr grossem Ueberschuss vorhanden ist, oder wenn man, wie aus Obigem ersichtlich, die silberärmere Verbindung nochmals mit salpetersaurem Silber behandelt. Hiermit steht auch im Einklang, dass die von Otto und Voigt nur aus sehr geringen Mengen Base (Centigrammen), d. h. also bei einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber dargestellte Verbindung immer nur die silberreichere Verbindung ergab. Eigene Versuche bestätigten gleichfalls dies.

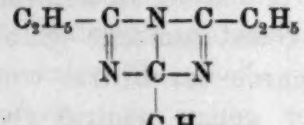
Scharf unterscheiden lassen sich diese beiden Verbindungen dadurch, dass die silberärmere bei 122° schmilzt, während die mit einem höheren Silbergehalte bei höherer Temperatur nur sich bräunt, ohne zu schmelzen.

Es war somit die Anwesenheit einer (NH)-Gruppe in der Base sehr in Frage gestellt. Definitiv konnte diese Frage entschieden werden durch eine Reihe von Versuchen, die, da sie für die Arbeit ohne Belang, hier nicht weiter angeführt sein mögen.

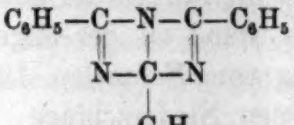
Constitution der Base $C_9H_{16}N_2$.

Otto und Voigt haben schon erkannt, dass in dem Cyanurtriäthyl ein Analogon des Kyanphenins vorliegt.

Das Cyanurtriäthyl, sowie das Kyanphenin sind trimolekulare Cyanverbindungen ohne molekulare Umlagerungen, Verbindungen also, die sich durch nachfolgende Formeln veranschaulichen lassen.



Cyanurtriäthyl

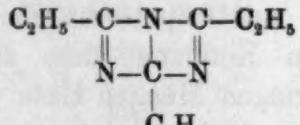


Kyanphenin.

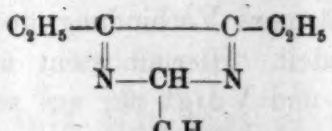
Da nun die Base $C_9H_{16}N_2$, wie aus der vorstehenden Arbeit zu ersehen ist, ein weiteres Reductionsprodukt des Cyanurtriäthyls darstellt und die Base aus letzterem im Sinne der Gleichung:

$$C_9H_{15}N_3 + 4H = C_9H_{16}N_2 + NH_3$$

entstanden sein muss, d. h. also aus dem Cyanurtriäthyl ein einzelnes Stickstoffatom losgelöst und dafür ein Wasserstoffatom angelagert worden ist, so konnte man für die Base mit ziemlicher Gewissheit die nachstehende Constitutionsformel annehmen.



Cyanurtriäthyl



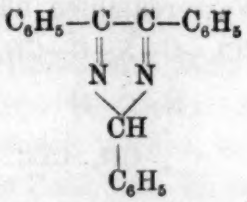
Base ($C_9H_{16}N_2$).

Diese angeführte Constitutionsformel gewinnt aber sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man das Verhalten des dem Cyanurtriäthyl analog constituirten Kyanphenins gegen Reductionsmittel berücksichtigt. In einer Arbeit von Radziszewski[1]) „Ueber die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen“ ist angegeben, dass Kyanphenin mit Wasserstoff in statu nascendi Ammoniak und Lophin bilde. Die Reaction verläuft beim Erwärmen der essigsauren Lösung bei Gegenwart von Zinkstaub und zwar quantitativ im Sinne der Gleichung:

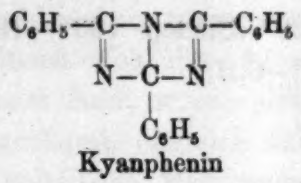
$$\underset{\text{Kyanphenin}}{C_{21}H_{15}N_3} + 4H = NH_3 + \underset{\text{Lophin.}}{C_{21}H_{16}N_2}$$

[1]) Ber. 15, 1493.

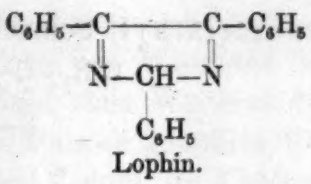
Also auch hier verläuft der unter denselben Bedingungen ausgeführte Reductionsprocess unter Abspaltung eines Stickstoffatomes und Hinzutreten eines Wasserstoffatomes. Da nun für das Lophin aus anderen Synthesen[1]) sich nachstehende Constitutionsformel:



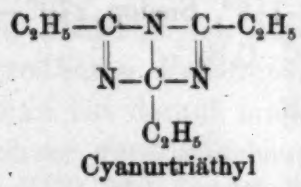
ergiebt, das Lophin aber aus dem Kyanphenin sich durch Reduction darstellen lässt, so besteht zwischen dem Kyanphenin und dem Lophin in ihren Constitutionsformeln derselbe Zusammenhang, wie zwischen den Formeln des Cyanurtriäthyls und der Base $C_9H_{16}N_2$.



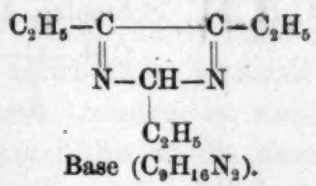
Kyanphenin



Lophin.



Cyanurtriäthyl



Base ($C_9H_{16}N_2$).

Da aber die Constitution dns Lophins feststeht, so dürfte wohl auch diejenige der Base $C_9H_{16}N_2$ als erbracht angesehen werden.

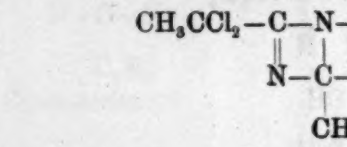
Nicht blos in ihrer Bildungsweise zeigen sich die Base $C_9H_{16}N_2$ und das Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ als zusammengehörig, sondern auch in ihren sonstigen Eigenschaften. Das Lophin stellt, gleich der Verbindung $C_9H_{16}N_2$, nur eine schwache Base dar, liefert analog zusammengesetzte Salze und unter anderen auch Verbindungen mit salpetersaurem Silber.

---

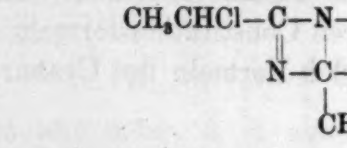
[1]) Radziszewski, Ber. 15, 1493.

Fassen wir nochmals die einzelnen Reductionsprodukte, wie solche sich aus dem starren α-Dichlorcyanäthyl bilden, zusammen, so ergiebt sich nachfolgende Uebersicht.

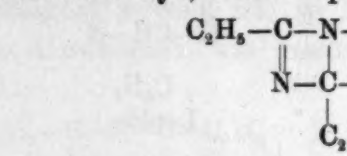
Starres α-Dichlorcyanäthyl, Schmelzp. 73°—74°, mit Wasserdämpfen flüchtig:



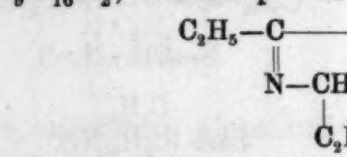
Trimolekulares α-Monochlorcyanäthyl, flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig:



Cyanurtriäthyl, Schmelzp. 29°, Siedep. 193°—195°.



Base $C_9H_{16}N_2$, Schmelzp. 112°—113°, Siedep. 270°—273°.



Die beiden chlorhaltigen Glieder dieser Uebersicht sind nicht destillirbar, wohl aber mit Wasserdämpfen flüchtig, während das Cyanurtriäthyl und die Base ohne jedwede Zersetzung sich verflüchtigen lassen.

Braunschweig, im September 1894.

Ueber das Atomgewicht des Wismuths;

von

R. Schneider.

Es sind nahezu 43 Jahre verflossen, seitdem ich das Atomgewicht des Wismuths zum ersten Male bestimmt habe.[1]) Als Mittel aus 8 Versuchen, bei denen 3,176 bis 12,404 Grm. Wismuth in Oxyd verwandelt wurden, ergab sich für das Atomgewicht des Metalles die Zahl 208. Es zeigte sich also, dass die bis dahin geltende, aus den Versuchen von Lagerhjelm[2]) abgeleitete und von Berzelius angenommene Zahl 213 um fünf volle Wasserstoff-Einheiten zu hoch lag und daher einer erheblichen Berichtigung bedurfte.

Die Zahl 208 hatte sich anfangs allgemeiner Annahme zu erfreuen; als indes im Jahre 1859 Dumas[3]) die Ergebnisse seiner zahlreichen Atomgewichts-Bestimmungen veröffentlichte, unter denen sich das Atomgewicht des Wismuths mit 210 verzeichnet fand, wurde dieser Zahl ohne Weiteres der Vorzug eingeräumt, obgleich das von Dumas gewählte Verfahren (maassanalytische Bestimmung des Chlors im Chlorwismuth) zwei unschwer erkennbare, auf das Atomgewicht erhöhend wirkende Fehlerquellen aufwies. Wiederholt[4]) habe ich auf diese greifbaren Fehlerquellen aufmerksam gemacht, auch Marignac hat darauf hingewiesen; trotzdem ist vielfach mit einer schwer verständlichen Zähigkeit bis in die neuere Zeit an der Zahl 210 festgehalten worden. Bei alledem konnte die Zahl Bi = 208 durch die Bestimmung von Dumas nicht als widerlegt angesehen werden.

Dieselbe hat denn auch später (1883) und zwar durch keinen Geringeren als durch Marignac[5]) eine gewichtige Bestätigung erfahren. Marignac fand im Mittel aus 6 Versuchen (Umwandlung von Wismuthoxyd in neutrales Sulfat) Bi = 208,16.

---

[1]) Pogg. Ann. **82**, 303.
[2]) Schweigg. Journ. **17**, 416.
[3]) Ann. Chim. [3] **55**, 176.
[4]) Pogg. Ann. **105**, 619; dies. Journ. [2] **30**, 242.
[5]) Arch. des Sciences Phys. et nat. [3] **10**, 5—27 u. 195—224.

In neuerer Zeit hat A. Classen[1]) das Atomgewicht des Wismuths bestimmt und zwar gleichfalls durch Ueberführung von Wismuth (auf elektrolytischem Wege abgeschieden) in Wismuthoxyd. Dabei wurde das Atomgewicht im Mittel aus 9 Versuchen (mit 19,8008 bis 36,5195 Grm. Metall angestellt) zu 208,90 (für O = 16) oder zu 208,38 (für H = 1) gefunden.

Berücksichtigt man die bedeutende Höhe, in der das Atomgewicht des Wismuths liegt — (es ist nächst denen des Urans und des Thoriums das höchste von allen) —, so wird man sagen dürfen, dass die Differenz zwischen der von Classen erhaltenen Zahl und der von Marignac und mir gefundenen eine sehr geringe ist. Wie gering sie ist, ergiebt sich am deutlichsten daraus, dass Classen im Wismuthoxyde, aus dessen Zusammensetzung das Atomgewicht abgeleitet ist, den Gehalt an Sauerstoff nur um 0,04 % kleiner gefunden hat, als ich.

Der Versuch von Classen, diese Differenz auf einen (willkürlich von ihm angenommenen) und angeblich erheblichen Bleigehalt des von uns (Marignac und mir) benutzten Wismuths zurückzuführen, muss als ein gänzlich verfehlter bezeichnet werden. Classen hat, worauf ich schon bei früherer Gelegenheit[2]) hingewiesen habe, nicht erwogen, dass bleihaltiges Wismuth aus naheliegenden Gründen das Atomgewicht höher ergeben muss als reines; wir hätten also, wenn seine Annahme begründet wäre, zu einer noch höheren Zahl gelangen müssen als er, wir haben aber Beide — und zwar auf verschiedenen Wegen — in naher Uebereinstimmung die Zahl 208 (für O = 16) gefunden.

Obschon sich demnach der Haupteinwand von Classen als hinfällig[3]) erwies, habe ich mich doch, um auch die übrigen von ihm erhobenen Einwände auf ihren Werth und ihre Berechtigung zu prüfen, für verpflichtet gehalten, auf meine früheren Bestimmungen experimentell zurückzugreifen und dieselben einer genauen Revision zu unterwerfen.

Was die Wahl der Methode betrifft, so konnte kein Zweifel darüber obwalten, dass das früher von mir angewandte

---

[1]) Ber. 23, 938.

[2]) Dies. Journ. [2] 42, 561.

[3]) Als solcher ist er auch im Jahresbericht für 1890, S. 102 bezeichnet worden.

Verfahren im Wesentlichen beizubehalten sei. Es giebt kein zweites Verfahren, welches bei gleicher Einfachheit eine gleich sichere Gewähr böte für die Erzielung eines genauen Resultates, als die Ueberführung des Wismuths in sein Oxyd. Ist das angewandte Metall rein, wird beim Auflösen desselben in Salpetersäure und beim Abdampfen der Lösung, resp. bei der Zersetzung des Rückstandes jeder Verlust sorgfältig vermieden, so muss das Ergebniss der Bestimmung ein genaues sein.

Dass sich bei der Umwandlung des Wismuthoxydes in neutrales Sulfat genaue und übereinstimmende Resultate erzielen lassen, hat Marignac durch seine Versuche bewiesen, doch muss zugegeben werden, dass bei diesem Verfahren weit mehr als bei der Oxydation des Wismuths zu Oxyd das Gelingen und die Genauigkeit der Versuche von der Geschicklichkeit und Sicherheit des Experimentirenden abhängig ist.

Von anderen Wismuthverbindungen, die etwa als geeignete Basis für die Bestimmung des Atomgewichts angesprochen werden könnten, kommt — soweit meine Erfahrung reicht — nur noch das *Dreifach-Jodwismuth* in Betracht.

Diese schöne Verbindung, die ohne erhebliche Schwierigkeiten auf trocknem Wege im Zustande grosser Reinheit erhalten werden kann[1]), unterscheidet sich — ganz abgesehen von

---

[1]) Zur Darstellung dieses Präparates kann man sich anstatt des vor langer Zeit (Pogg. Ann **99**, 470) von mir angegebenen Verfahrens mit Vortheil des folgenden bedienen.

Man erhitzt in einem Glaskolben unter Kohlensäure ein inniges Gemenge von 1 Theil Wismuth und 1,83 Theilen Jod bis zu ihrer Vereinigung, welche sich unter einer schwachen Sprüherscheinung zu vollziehen pflegt. Das Produkt überträgt man in den vorderen Theil eines weiten böhmischen Glasrohrs, leitet dauernd einen langsamen Strom von Wasserstoff hindurch und erhitzt den Inhalt allmählich bis zum Auftreten brauner Dämpfe. Da das Jodwismuth selbst in der Hitze von Wasserstoff nicht angegriffen wird, so gelangen die Dämpfe desselben unzersetzt in den kälteren Theil des Rohrs, wo sie sich theils zu kleinen, theils zu grossen, breiten, lebhaft metallglänzenden Krystallblättern verdichten.

Selbst bei Anwendung eines Wismuths, das kleine Mengen der fremden Metalle enthält, die dasselbe häufiger begleiten, liefert dies Verfahren ein sehr reines Produkt, da die Jodide der negativen Metalle (Sn, Sb, As) weit flüchtiger sind als das Jodwismuth und daher *vor* diesem sublimiren, während die Jodide der positiven Metalle (Pb, Ag, Cu) im Rückstande von der Sublimation hinterbleiben.

ihren sonstigen Eigenschaften — vom Chlor- und Bromwismuth wesentlich dadurch, dass sie durchaus nicht hygroskopisch ist und daher bei freiem Luftzutritt mit Genauigkeit abgewogen werden kann.

Wird dieselbe im feinpulverisirten, völlig trocknen Zustande mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht, also mit einem Ueberschuss von auf trocknem Wege dargestelltem Quecksilberoxyd innig gemengt und wird das Gemenge im bedeckten Tiegel einer langsam und vorsichtig gesteigerten Hitze ausgesetzt, so findet Umsetzung statt im Sinne der Zeichen:

$$2BiJ_3 + 3HgO = 3HgJ_2 + Bi_2O_3.$$

Schliesslich und nach starkem Erhitzen hinterbleibt reines Wismuthoxyd; vom Gewichte desselben ist nur die (durch einen besonderen Versuch zuvor genau zu bestimmende) meist sehr geringe Menge des fixen Rückstandes in Abrechnung zu bringen, den das auf trocknem Wege bereitete Quecksilberoxyd bei seiner Verflüchtigung zu hinterlassen pflegt.

Eine Verflüchtigung von unzersetztem Jodwismuth ist hierbei deshalb nicht zu befürchten, weil sich die Zersetzung nach der obigen Formel schon bei einer Temperatur vollzieht, bei welcher das Jodwismuth noch nicht flüchtig ist.

Da das Atomgewicht des Jods mit grosser Genauigkeit bestimmt ist, so glaube ich, dass die hier angedeutete Reaction bei ihrer Einfachheit und bei der Glätte, mit der sie verläuft, sich für den Zweck der Atomgewichts-Bestimmung mit Vortheil werde verwerthen lassen. Wenigstens haben einige in dieser Richtung von mir angestellte Versuche, die ich indes noch nicht als abgeschlossen betrachten kann und auf die ich mir daher zurückzukommen vorbehalte, ein wohlbefriedigendes Resultat ergeben.[1])

---

[1]) Es verdient bemerkt zu werden, dass das Jodwismuth in ganz analoger Weise wie durch Quecksilberoxyd auch durch Schwefelquecksilber (Zinnober) zersetzt wird und zwar nach der Gleichung:

$$2BiJ_3 + 3HgS = 3HgJ_2 + Bi_2S_3.$$

Wird das innige Gemenge gleicher Theile beider Stoffe im Strome von reiner trockner Kohlensäure erhitzt, so sublimirt nebst dem zum Theil zersetzten Ueberschuss von Zinnober das Jodquecksilber, und es hinterbleibt eine schwarzgraue, zusammengesinterte Masse, die sich wie reines Schwefelwismuth verhält.

Wie dem aber auch sei: vor der Hand ist und bleibt die Ueberführung des Wismuths in sein Oxyd der sicherste und gangbarste Weg, das Atomgewicht dieses Metalls mit möglichster Genauigkeit festzustellen, und demgemäss habe ich auch bei den jetzigen Bestimmungen diesen bewährten Weg von Neuem eingeschlagen.

Behufs der Reindarstellung von Wismuth bin ich von dem *Wismuth-Subnitrat* ausgegangen, welches in der hiesigen Königl. Hofapotheke nach der Vorschrift der Pharmakopöe (ed. III) in ziemlich grossem Maassstabe dargestellt wird. Als Rohmaterial dient dabei ausschliesslich Wismuth von den sächs. Blaufarbenwerken und zwar diejenige Metallsorte, die nach meiner früher[1]) mitgetheilten Analyse besteht aus:

99,745 % Wismuth,
0,066 „ Silber,
0,108 „ Blei,
0,019 „ Kupfer,
Spur von Eisen,
0,011 % Arsenik,
0,042 „ Schwefel.

Obgleich das so bereitete Subnitrat bezüglich seiner Reinheit den Anforderungen der Pharmakopöe vollkommen entsprach und obgleich sich in einer Probe desselben von 15 Grm. nach dem bewährten Verfahren von H. Rose[2]) Blei (ebenso auch Silber) nicht nachweisen liess[3]), habe ich dasselbe doch gewissermaassen als Rohmaterial betrachtet und habe es in folgender Weise auf met. Wismuth verarbeitet.

Ich habe Grund zu vermuthen, dass auch dies Verhalten sich (unter Beobachtung aller gebotenen Caufelen) zur Controle für das Atomgewicht des Wismuths werde benutzen lassen.

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 31.

[2]) Traité de chim. anal. **2**, 238.

[3]) Da sich, wie ich früher (dies. Journ. [2] **44**, 40) nachgewiesen habe, nach dem Rose'schen Verfahren in einer Lösung von etwa 5 Grm. Wismuth noch 0,06 % Blei quantitativ bestimmen und daher noch weit kleinere Mengen sich wenigstens noch erkennen lassen, so kann es sich da, wo dies Verfahren zu einem negativen Ergebniss führt, nur um jene minimalen Bleimengen handeln, die, wenn auch auf spectroskopischem Wege noch nachweisbar, doch weit entfernt sind, auf das Atomgewicht des Wismuths irgend welchen erkennbaren Einfluss auszuüben.

Eine grössere Menge (etwa 150 Grm.) desselben wurde in der eben nöthigen Menge Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und gelbes Schwefelammonium in genügendem Ueberschuss zugefügt. Nach längerer Digestion wurde das Schwefelwismuth abfiltrirt und nach dem Auswaschen eine Nacht über mit verdünnter Salzsäure behandelt, um etwa vorhandene Spuren von Eisen auszuziehen. Das ausgewaschene und getrocknete Schwefelwismuth wurde durch starke Salpetersäure zersetzt, die Lösung (nach Beseitigung des ausgeschiedenen Schwefelkuchens) durch Decantiren geklärt und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser vertheilt und wiederholt mit einem Ueberschuss von reiner Natronlauge[1]) so lange digerirt, bis in der zuletzt abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden konnte.[2])

Das hinterbliebene, sorgfältig ausgewaschene Wismuthoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation abgedampft, der Krystallanschuss nach Beseitigung der Mutterlauge mit stark verdünnter Salpetersäure abgewaschen und auf bekannte Weise in basisches Nitrat verwandelt. Letzteres wurde nach dem Auswaschen wieder in Salpetersäure gelöst und mit der Lösung, resp. dem Krystallanschuss genau ebenso verfahren wie vorher. Dieselbe Operation wurde dann der Sicherheit halber noch einmal wiederholt.

---

[1]) Das benutzte Aetznatron war aus metallischem Natrium bereitet und erwies sich völlig frei von Kieselsäure.

[2]) Die vollständige Entfernung der aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelwismuth herrührenden Schwefelsäure ist dringend geboten. Enthält nämlich das mit Natronlauge behandelte Wismuthoxyd noch Schwefelsäure, so wird, wenn später aus der Lösung desselben in Salpetersäure basisches Nitrat gefällt wird, stets etwas basisches Wismuthsulfat mitgefällt. Die Folge davon ist, dass dem durch Glühen des basischen Nitrats gewonnenen Wismuthoxyde das in der Hitze sehr schwer zersetzbare Sulfat ganz oder zum grössten Theil beigemengt bleibt. Da aber bei der Reduction eines solchen sulfathaltigen Wismuthoxydes im Wasserstoffstrome im letzten Stadium das Wismuthsulfat zu Schwefelwismuth reducirt wird, was sich durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff bemerkbar macht, so liegt für das bereits reducirte Metall die Gefahr einer Verunreinigung durch Schwefel vor, der, wenn einmal aufgenommen, selbst durch lange fortgesetztes Erhitzen des Metalls im Wasserstoffstrome nicht mit Sicherheit wieder vollständig daraus entfernt werden kann.

Das zuletzt erhaltene basische Nitrat wurde nach dem Trocknen durch Glühen in Wismuthoxyd verwandelt, und dies im Strome von reinem Wasserstoffgas reducirt. Das Metall wurde endlich noch einmal im Wasserstoffstrome umgeschmolzen und darin der Erkaltung überlassen.[1])

Ich habe bei sorgfältiger Prüfung Nichts finden können, was Zweifel an der Reinheit des so bereiteten Wismuths zu begründen vermöchte. Es ist mir denn auch nicht gelungen, auf spectroskopischem Wege mit dem mir zu Gebote stehenden Apparate fremde Stoffe in demselben nachzuweisen und ich habe daher nicht Bedenken getragen, das Metall zu den folgenden Bestimmungen zu verwenden.

Ueber das bei diesen Bestimmungen eingehaltene specielle Verfahren sei kurz Folgendes bemerkt.

Das Wismuth wurde in Fragmenten von etwa Linsengrösse angewandt. Die benutzte Salpetersäure war dreimal destillirt unter jedesmaliger Beseitigung der zuerst übergegangenen Fraction. Dieselbe war völlig frei von Chlor und hinterliess, zu 100 Ccm. verdampft, keinen wägbaren Rückstand. Ihr spec. Gew. betrug nach der Verdünnung 1,15.[2])

[1]) Was diesem Verfahren nicht zur Empfehlung gereicht, ist die lästige und mit manchen Unzuträglichkeiten verbundene Anwendung von Schwefelammonium (s. S. 466 oben). Um diese zu umgehen, kann man indes behufs Beseitigung der etwa im Wismuth enthaltenen geringen Mengen negativer Metalle mit Vortheil den folgenden Weg einschlagen.

Das (aus Subnitrat auf geeignete Weise abgeschiedene) Wismuth wird im sehr feinvertheilten, am besten im *geschlämmten* Zustande in einem dicht verschliessbaren Stöpselcylinder mit einer 1procent. Auflösung von Jod in reinem Schwefelkohlenstoff übergossen und die Einwirkung durch häufiges Umschütteln unterstützt. Selbst sehr feinpulverisirtes Wismuth wird unter diesen Umständen vom Jod in der Kälte nicht angegriffen, was wohl mit der völligen Unlöslichkeit des Jodwismuths in Schwefelkohlenstoff zusammenhängt; Zinn, Antimon, Arsen dagegen, deren Jodide in Schwefelkohlenstoff löslich sind, gehen als solche in die Lösung über und werden dem Wismuth allmählich vollständig entzogen.

Ist die Behandlung genügend lange fortgesetzt worden, so wird die Lösung abgegossen und das Wismuthpulver zunächst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol vollständig ausgewaschen. Das getrocknete Metallpulver wird dann in Salpetersäure gelöst und mit der Lösung ebenso verfahren, wie oben angegeben ist.

[2]) Nahezu dasselbe spec. Gew. hatte die bei meinen früheren Versuchen benutzte Säure. Woraus Classen (a. a. O. S. 950) geschlossen

Die Auflösung des Wismuths erfolgte unter Beobachtung derselben Cautelen wie früher.[1]) Auch jetzt wurde, um jedem Verluste während der Lösung sicher vorzubeugen, ein Aufsatzrohr von 60 Cm. Länge und 1,5 Cm. Weite angewandt, welches mit seinem unteren etwas verjüngten Ende etwa 2 Cm. tief in den Hals des zur Auflösung dienenden Kölbchens hineinragte und so in denselben eingepasst war, dass schon ein Tropfen Wasser zur dichten Sperrung des engen Zwischenraumes genügte. Das entwickelte Gas konnte unter diesen Umständen nur durch die untere, 1 Cm. weite Oeffnung des Aufsatzrohrs seinen Ausweg nehmen.

Nachdem sich bei einem im Wesentlichen nach dem früheren Verfahren angestellten Vorversuche gezeigt hatte, dass die Wismuthnitrat-Lösung, wenn völlig chlorfrei, bei 95° bis 100° im Luftstrome verdunstet werden kann, ohne dass Wismuth in nachweisbarer Menge in die Vorlagen übergeht, habe ich mich jetzt bei sämmtlichen Bestimmungen zum Abdampfen der Lösung und zur Zersetzung des hinterbliebenen Nitrats anstatt der früher benutzten Glaskölbchen dünnwandiger Tiegel aus echtem berliner Porzellan von geeigneter Grösse und möglichst kreisrundem Horizontal-Querschnitt bedient.

Die Verdunstung der Lösung im Wasserbade wurde zunächst so lange fortgesetzt, bis der Tiegelinhalt beim Erkalten zu einem Salzkuchen erstarrte. Da von diesem Zeitpunkte ab bei Wasserbadwärme nur noch langsam Salpetersäure abdunstet, so habe ich dem zuvor erkalteten Tiegelinhalt (je nach der Menge desselben) wiederholt 5—10 Ccm. destillirtes Wasser zugefügt, und dann die Verdunstung fortgesetzt. In Folge der Ausscheidung von basischem Nitrat wird jedesmal ein Theil der Salpetersäure frei und verdunstet dann leicht mit den Wasserdämpfen. Man gelangt auf diese Weise all-

---

hat, dass ich mich damals einer „concentrirteren", also doch wohl einer besonders starken Säure bedient habe, ist mir unerfindlich. Es wäre doch auch trotz aller angewandten Cautelen gar zu widersinnig gewesen, wenn man es da, wo es sich um die sorgfältige Vermeidung von Verlusten drehte, durch Anwendung starker Salpetersäure zu einer stürmischen Gasentwicklung hätte kommen lassen.

[1]) Vergl. meine frühere Abhandlung a. a. O.

mählich dahin, dass der Tiegelinhalt selbst bei dem späteren Erhitzen im Luftbade nicht mehr schmilzt, sondern höchstens erweicht, wodurch die Gefahr eines Verlustes (durch Spritzen) wesentlich herabgemindert wird.

Da indes bei langsam steigender Temperatur des Luftbades der Tiegelinhalt noch reichlich Salpetersäuredämpfe ausgab, so habe ich mich, um auch in diesem Stadium der Arbeit Verlusten sicher vorzubeugen, folgender einfachen Vorrichtung bedient.

In den auf dem Luftbade placirten Tiegel wurde ein mit langem Rohr versehener Trichter mit seiner 6 Cm. weiten Oeffnung so eingesetzt, dass sein Rand etwa 1,5 Cm. unter dem Tiegelrande aufruhte. Das Rohr war zuvor nahe über dem Trichter unter einem Winkel von etwa 70°, dann in einer Entfernung von etwa 20 Cm. nochmals unter einem Winkel von 120° abwärts gebogen; das Ende desselben, durch einen durchbohrten Kork im Tubus festgehalten, wurde einige Centimeter tief in den inneren Raum einer Vorlage-Retorte eingeführt. Zwischen dem aufwärts gerichteten Retortenhalse und dem Aspirator war wie früher[1]) ein mit stark verdünnter Salpetersäure beschickter Kaliapparat eingeschaltet.

Durch diesen Apparat wurde nun, während das Luftbad langsam angeheizt und die Retorte dauernd gekühlt wurde, vermittelst des Aspirators ein mässig starker Luftstrom hindurchgesaugt, der bei dem getroffenen Arrangement nur durch den schmalen Zwischenraum zwischen Trichterrand und Tiegelwand in den Apparat eintreten konnte. Um indes den Luftzutritt zu dem inneren Tiegelraum etwas zu erleichtern, waren in den Rand des Trichters einige schmale Rinnen eingefeilt.

Die Hitze des Luftbades wurde langsam gesteigert, bis keine Salpetersäure mehr überging und bis bereits rothe Dämpfe von Untersalpetersäure im Apparate auftraten.

Das weitere Erhitzen des Rückstandes erfolgte im bedeckten Tiegel über freier Flamme, aber bei äusserst langsam und vorsichtig gesteigerter Temperatur. Zuletzt wurde so lange stark (auf beginnende Rothgluth) erhitzt, bis der Tiegelinhalt durch die ganze Masse gleichmässig braun gefärbt erschien. Die Operation wurde als beendigt angesehen, wenn nach wieder-

[1]) Vergl. die meiner früheren Abhandlung beigegebene Figur a. a. O.

holtem Glühen zwei aufeinander folgende Wägungen genau dasselbe Gewicht ergaben.

Endlich wurde der Inhalt der Retorte und des Kaliapparates mit der vom Nachspülen des Kölbchens sowie des Aufsatz- und des Trichterrohrs herrührenden Flüssigkeit vereinigt, das Ganze zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit wenig Salpetersäure aufgenommen und die verdünnte, durch Filtration geklärte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss versetzt. Das gefällte Schwefelwismuth wurde auf bekannte Weise in Wismuthoxyd verwandelt.

Die Menge des letzteren war stets nur gering und schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0,001 bis 0,0035 Grm. Unter Hinzurechnung derselben zur Hauptmenge wurden folgende Resultate erhalten.

Versuch:	Angew. Wismuth:	Erhalt. Oxyd:	Wismuth in Proc.:	Sauerstoff in Proc.:	Atomgew. (O = 16):
I.	5,0092	5,5868	89,661	10,339	208,14.
II.	3,6770	4,1016	89,648	10,352	207,84.
III.	7,2493	8,0854	89,659	10,341	208,09.
IV.	9,2479	10,3142	89,662	10,338	208,15.
V.	6,0945	6,7979	89,653	10,347	207,94.
VI.	12,1588	13,5610	89,660	10,340	208,11.
		Mittel	89,657	10,343	208,05.

Zu diesen Zahlen sei kurz Folgendes bemerkt.

Jeder mit Atomgewichts-Bestimmungen einigermaassen vertraute Chemiker weiss, dass in den aus den directen Versuchsergebnissen abgeleiteten Atomgewichtszahlen die zweite Decimalstelle so gut wie ganz unsicher ist, und dass selbst schon die erste von einer gewissen Unsicherheit gestreift wird. Dies gilt in gesteigertem Maasse dann, wenn es sich wie hier um ungewöhnlich hoch liegende Zahlen handelt. Mit Rücksicht hierauf wird es unbedenklich und gestattet sein, im vorliegenden Falle die gefundene Mittelzahl unter Vernachlässigung des geringfügigen Decimalbruchs auf die ganze Zahl 208 abzurunden.[1])

Es ist dies dieselbe Zahl, die sich bei meinen früheren Bestimmungen ergeben hatte, — dieselbe, die inzwischen durch

[1]) Hat es doch Dumas (a. a. O.), ohne dass es von irgend einer Seite beanstandet worden wäre, sogar für zulässig und unbedenklich erachtet, die aus seinen Versuchen abgeleitete Mittelzahl 210,45 auf die ganze Zahl 210, also um fast eine halbe Einheit herabzusetzen.

Marignac bestätigt worden ist. Ich finde somit keinen Grund, an der Genauigkeit meiner älteren Versuche zu zweifeln, glaube vielmehr, gestützt auf neue beweisende Thatsachen, die von Classen gegen jene Versuche erhobenen Einwände als unberechtigte und der wissenschaftlichen Begründung entbehrende entschieden zurückweisen zu sollen.

Es stehen nunmehr den 9 Versuchen von Classen, aus denen sich das Atomgewicht des Wismuths zu 208,9 (für O=16) ergiebt, die zusammen 18 Versuche von Marignac (6 Versuche) und mir (12 Versuche)[1]) gegenüber, aus denen sich als Gesammtmittel die Zahl 208,06 (für O = 16) berechnet.

Worin es seinen Grund haben mag, dass Classen eine etwas höhere Zahl gefunden hat als wir, darüber habe ich schon bei früherer Gelegenheit[2]) meine Ansicht ausgesprochen und unterlasse es, um Wiederholungen zu vermeiden, darauf zurückzukommen. Nur das möchte ich noch einmal besonders hervorheben, dass jeder, selbst kleine Substanzverlust, von dem die Bestimmungen getroffen werden, auf die Atomgewichtszahl erhöhend einwirken muss.

Da es aber — worauf weiter oben wiederholt hingewiesen wurde — hauptsächlich und in erster Reihe *Verluste* sind, von denen das bei der Ueberführung des Wismuths in Oxyd übliche — (nicht minder das von Dumas sowie auch das von Marignac gewählte) — Verfahren bedroht ist, so hat es eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, dass bei den von den verschiedenen Autoren ausgeführten Bestimmungen das Atomgewicht *eher zu hoch als zu niedrig* gefunden worden ist. Dieser Umstand spricht vernehmlich zu Gunsten der niedrigeren unter den gefundenen Zahlen; diese aber nähern sich alle mehr oder weniger der Zahl 208.

Hiernach will es scheinen, dass wir mit dieser Zahl der Wahrheit sehr nahe sind und dass dieselbe daher beibehalten zu werden verdient, bis neue und einwandfreie Bestimmungen ihre Unrichtigkeit erwiesen haben.

Berlin, im September 1894.

---

[1]) Ich habe hierbei die Versuche II und IV meiner älteren Versuchsreihe als diejenigen, deren Ergebnisse sich vom Mittelwerth am weitesten entfernen, ausser Betracht gelassen.

[2]) Dies. Journ. [2] 42, 562 u. 563.

Reuniol, ein neuer Terpenalkohol;

von

A. Hesse.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Heine u. Co., Leipzig.)

In den Geraniumölen und dem Rosenöl ist an alkoholischen Bestandtheilen bisher nur das Geraniol sicher nachgewiesen worden. Dieser von Jacobsen[1]) in dem sogen. Palmarosaöl entdeckte Terpenalkohol wurde von Bertram und Gildemeister[2]) mittelst der von Jacobsen angegebenen Reaction des Geraniols mit Chlorcalcium auch im deutschen und türkischen Rosenöl, in dem afrikanischen Geraniumöl und im Citronellöl aufgefunden. Dieselben wiesen ferner nach, dass das von Eckart[3]) und Barbier[4]) im Rosenöl und von letzterem auch angeblich im Pelargoniumöl[5]) gefundene „Rhodinol" zum Theil sicher aus Geraniol besteht.

Doch mit dem Nachweis des Geraniols in den Geraniumölen und dem Rosenöl mit Hülfe seiner Chlorcalciumverbindung ist nicht der Beweis erbracht, dass das Geraniol der einzige alkoholische Bestandtheil der betreffenden Oele sei. Denn einerseits ist mittelst dieser Methode das Geraniol nicht quantitativ zu extrahiren, andererseits ist von Bertram und Gildemeister über diejenigen Bestandtheile, welche mit Chlorcalcium nicht in Reaction treten, nichts berichtet worden.

Schon seit längerer Zeit[6]) habe ich mich mit der Untersuchung der Geraniumöle auf ihren Gehalt an Terpenalkoholen beschäftigt und bin dabei zu Resultaten gekommen, welche mit den bisher veröffentlichten Beobachtungen nicht in allen Punkten übereinstimmen.

---

[1]) Jacobsen, Ann. Chem. 157, (1871) 232.

[2]) Dies. Journ. [2] 49, 185.

[3]) Inaug.-Dissert. Breslau 1891.

[4]) Compt. rend. 117, 177. [5]) Das. S. 1092.

[6]) Die Resultate vorliegender Arbeit waren schon anfangs dieses Jahres festgestellt und sind in den von der Firma Heine u. Co. auf Grund dieser Arbeit genommenen Patenten im Wesentlichen niedergelegt worden. Eine Veröffentlichung konnte der schwebenden Patente wegen erst jetzt erfolgen.

Für die Isolirung von flüssigen Terpenalkoholen aus Gemengen sind mit Ausnahme der oben erwähnten Reindarstellung von Geraniol keine brauchbaren Methoden bekannt. Im Allgemeinen begnügte man sich damit, die Terpenalkohole durch fractionirte Destillation der ätherischen Oele zu gewinnen. Zu wie verschiedenen Resultaten diese Methode geführt hat, beweisen die Veröffentlichungen in der letzten Zeit über diesen Gegenstand.

Ich habe mich bemüht, eine brauchbare Methode zur Gewinnung von Terpenalkoholen aus ätherischen Oelen auszuarbeiten. Wenn das gefundene Verfahren auch nicht auf alle Terpenalkohole anwendbar ist, so hat dasselbe doch bei der Untersuchung der Geraniumöle und des Rosenöls gute Dienste geleistet. Es besteht darin, dass man die Terpenalkohole in mit Wasserdampf nichtflüchtige Säureester überführt, die nichtalkoholischen Verunreinigungen mit Wasserdampf abdestillirt und die im Destillationsgefäss zurückbleibenden, gereinigten Ester verseift, wodurch dann die reinen Alkohole gewonnen werden. Es ist offenbar, dass diese Methode nur dann einen wirklich reinen Alkohol liefern kann, wenn in dem vorliegenden Gemisch nur ein Terpenalkohol vorhanden ist, der nichtflüchtige Ester bildet. Aber auch in den Fällen, in welchen mehrere derartige Terpenalkohole neben einander vorkommen, erreicht man auf diesem Wege wenigstens eine vollkommene Befreiung derselben von allen nichtalkoholischen Nebenbestandtheilen. Ausserdem erhält man zugleich die bei vielen Oelen charakteristischen Nebenbestandtheile, wie Ketone, Aldehyde etc., so dass auf diesem Wege eine annähernde Zerlegung einiger ätherischer Oele in alkoholische und nichtalkolische Bestandtheile erreicht wird.

Unter Anwendung dieser Methode fand ich, dass in den Geraniumölen und im deutschen Rosenöl ausser dem Geraniol noch ein zweiter Terpenalkohol vorkommt. Ich habe denselben, da er aus dem Geraniumöl der Insel Réunion zuerst im reinen Zustande gewonnen wurde, „Reuniol“ genannt. Ich theile zunächst die Darstellung dieses neuen Terpenalkohols mit.

1 Kilo Geraniumöl von Réunion wurde mit 0,125 Kilogrm. KOH und 0,600 Kilogrm. Spiritus 1 Stunde lang im Autoclaven auf 100° erhitzt, um die im genannten Oele in erheb-

licher Menge vorkommenden Ester des Reuniols zu zerlegen. Das verseifte Oel wurde nach Entfernung des Spiritus und des Alkalis durch Wasserdampfdestillation rectificirt. Das Destillat (zweckmässig werden die letzten, schwer übergehenden Bestandtheile für sich aufgefangen und der nachfolgenden Operation nicht unterworfen) wurde mit 1 Kilogrm. Camphersäureanhydrid 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Vermischen der Schmelze mit Aether das unverbrauchte Camphersäureanhydrid, welches im Aether schwer löslich ist, ausgeschieden, die ätherische Lösung vom Camphersäureanhydrid durch Absaugen getrennt, und das Anhydrid durch mehrfaches Waschen mit Aether von den anhaftenden flüssigen Produkten befreit. In die ätherische Lösung wurde nun Wasserdampf eingeleitet, und die Abdestillation der flüchtigen Bestandtheile so lange fortgesetzt, bis mit dem Wasserdampf nichts mehr überging, und der im Destillationsgefäss verbleibende Rückstand geruchlos war. Letzterer wurde dann nach Entfernung des Destillationswassers mit 1,250 Kilogrm. KOH, (resp. entsprechend geringerer Menge NaOH) und 6 Kilogrm. Spiritus im Autoclaven $1^1/_4$ Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Verseifen wurde der Spiritus abdestillirt, die alkalische Lauge abgehoben und der erhaltene Terpenalkohol nach Entfernung des anhaftenden Alkalis mit Wasserdampf oder im Vacuum rectificirt. Das erhaltene Destillat (ca. 50% des angewandten Oels) stellte ein äusserst angenehm rosenartig riechendes Oel dar, welches schwach blau gefärbt war.

Der Alkohol wurde zunächst mit Wasserdampf in verschiedene Fractionen zerlegt, um zu constatiren, ob ein einheitliches Produkt vorlag. Es wurden folgende Fractionen mit den angegebenen Eigenschaften aufgefangen:

		Spec. Gew. bei 20°:	Opt. Drehung (100 Mm.):
1.	12 %	0,863	+ 1° 40′.
2.	14 „	0,865	+ 1° 45′.
3.	23 „	0,865	+ 1° 45.
4.	18 „	0.865	+ 1° 45′.
5.	16 „	0,867	+ 1° 50′.
6.	14 „	0,869	?.
	97 %		

Die angegebenen Eigenschaften der einzelnen Fractionen beweisen schon, dass im Wesentlichen ein einheitlicher Körper

vorhanden ist. Bei einer Vacuumdestillation der vereinigten Fractionen 2 bis 5 (incl.) gingen unter 25 Mm. Druck bei 128,5°—129,5° 95% der Gesammtmenge über, bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 743 Mm.) destillirte diese Hauptfraction constant bei 225,5°—226°.

Aus diesen Versuchen folgt, dass in dem Reunionöl sich ein neuer, vom Geraniol verschiedener Terpenalkohol befindet, der einen Siedep. von 225,5°—226°, ein spec. Gew. von 0,865 bei 20° und eine optische Drehung von ÷ 1° 45′ (100 Mm.) hat.

Das Reuniol liess sich nur schwer vom Wasser befreien. Da die üblichen Entwässerungsmittel, z. B. geschmolzenes Kaliumsulfat, Chlorcalcium, Kupfersulfat etc., schon bei gelinder Wärme das Reuniol veränderten, so wurde durch mehrmalige Destillation das Wasser entfernt, und das destillirte Produkt der Analyse unterworfen.

1. 0,1537 Grm. Substanz gaben 0,1728 Grm. H_2O u. 0,4346 Grm. CO_2.
2. 0,1430 Grm. Substanz gaben 0,1620 Grm. H_2O u. 0,4027 Grm. CO_2.
3. 0,1721 Grm. Substanz gaben 0,1904 Grm. H_2O u. 0,4854 Grm. CO_2.
4. 0,1072 Grm. Substanz gaben 0,1194 Grm. H_2O u. 0,3042 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	77,89	77,11	76,80	76,92	77,39 %
H	11,71	12,49	12,59	12,32	12,38 „ .

Die Verbrennungen 1, 2 und 3 waren von demselben Material, 4 von einem Produkt einer anderen Darstellung gemacht.

Die erlangten Zahlen stimmen nicht gut auf die angenommene Formel $C_{10}H_{18}O$, die Resultate nähern sich vielmehr den für $C_{10}H_{20}O$ berechneten Zahlen. Wenn man aber die oben angegebene Eigenschaft des Reuniols, hartnäckig Wasser zurückzuhalten, sowie die gewöhnlichen Analysendifferenzen in Betracht zieht, so ist die Formel $C_{10}H_{18}O$ wahrscheinlicher, obwohl die physikalischen Eigenschaften des Reuniols mehr für einen Fettalkohol $C_{10}H_{20}O$ sprechen. Eine zweifellose Feststellung der empirischen Formel wird wohl erst durch das Studium von Derivaten des Reuniols zu erhalten sein.

Mit Essigsäureanhydrid lässt sich das Reuniol quantitativ in das Acetat verwandeln. Das essigsaure Reuniol siedet unter 17 Mm. Druck bei 124°—125° und hat ein spec. Gew. von

0,899 bei 20°, während das Geranylacetat unter demselben Druck bei 129° siedet und ein spec. Gew. von 0,914 bei 20° hat.

Die von einer Antlyse des Reuniolacetats erhoffte Entscheidung über die empirische Formel des Reuniols wurde nicht erlangt. Wie das Auftreten freier Essigsäure, sowie die unten angegebenen Zahlen der Analysen, von welchen die erste von dem frisch bereiteten Acetat, die zweite nach zwei Tagen, die dritte nach drei Tagen gemacht wurde, zeigen, zersetzt sich das Reuniolacetat schnell unter Aufnahme von Wasser.

1. 0,1667 Grm. Substanz gaben 0,1585 Grm. H_2O u. 0,4469 Grm. CO_2.
2. 0,1385 Grm. Substanz gaben 0,1355 Grm. H_2O u. 0,3708 Grm. CO_2.
3. 0,1672 Grm. Substanz gaben 0,1658 Grm. H_2O u. 0,4485 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O.CH_3CO$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	73,46	73,12	73,02	73,16 %
H	10,21	10,56	10,89	11,06 „ .

Die Einwirkung von Chlorcalcium auf das Reuniol ergab, dass dasselbe vom Reuniol gelöst und anscheinend eine Verbindung gebildet wurde; dieselbe konnte aber bis jetzt noch nicht isolirt werden. Es stellte sich bei diesen Versuchen auch heraus, dass in dem auf obige Weise dargestellten Produkt kein Geraniol enthalten war, wenigstens nicht in nachweisbarer Menge. Es wurde stets das gesammte, angewandte Reuniol wiedergewonnen. Ob sich in den mit Camphersäureanhydrid nicht in Reaction tretenden, abdestillirten Nebenprodukten noch ein zweiter Terpenalkohol befindet, muss die weitere Untersuchung lehren.

Wie oben bereits erwähnt, bilden nämlich nicht alle Terpenalkohole nichtflüchtige Camphersäureester. Bei der Verseifung des Camphersäureesters entstanden stets mehr oder weniger harzige Produkte. Ob in denselben noch ein schwerer verseifbarer Ester eines Alkohols (Geraniol?) vorliegt, ist noch nicht festgestellt.

Die begonnene eingehende Untersuchung des Reuniols musste längere Zeit unterbrochen werden. Inzwischen sind die unten erörterten Arbeiten von Barbier über die Pelargoniumöle erschienen. In seiner letzten Arbeit[1]) hat derselbe offenbar Reuniol, aber nicht ganz rein, unter den Händen gehabt. Ob die dort aufgestellte Formel richtig ist, kann erst nach einer weiteren Untersuchung discutirt werden. Jedenfalls kann ich einige der von Barbier angegebenen Reactionen bestätigen, z. B. das eigenthümliche Verhalten bei der Oxydation, die merkwürdige Beständigkeit des Reuniols gegen gasförmige Salzsäure und andere auf die bekannten Terpenalkohole wasserabspaltend wirkende Mittel. Gegen verdünnte Schwefelsäure ist das Reuniol sehr unbeständig. Ge-

[1]) Compt rend. 119, 334.

ringe Mengen verdünnter Schwefelsäure verwandeln in der Wärme das Reuniol leicht in vom Ausgangsmaterial vollkommen verschiedene Produkte, deren eingehende Untersuchung interessante Resultate verspricht.

Das vorher beschriebene Verfahren zur Isolirung von Terpenalkoholen ist auch auf französisches, afrikanisches und spanisches Geraniumöl, sowie auf echtes deutsches Rosenöl ausgedehnt worden. Das türkische Rosenöl wurde, weil es schon am Produktionsort gewöhnlich mit Geraniumöl zusammen destillirt wird, von der Untersuchung ausgeschlossen.

Aus den oben genannten Oelen wurden Produkte erhalten, welche durch ihren Geruch die Anwesenheit von Reuniol deutlich anzeigten. Bei der weiteren Untersuchung stellte es sich heraus, dass ein Gemisch von Terpenalkoholen vorlag. Der Siedepunkt des gereinigten Alkoholgemisches war ein ganz anderer, wie derjenige des Alkohols aus dem Reunionöl.

Das auf gleiche Weise, wie oben für das Reunionöl beschrieben ist, behandelte algerische Geraniumöl lieferte z. B. ein Produkt, welches folgende Siedepunkte zeigte:

1. 226°—228,5° 42%; 2. 228,5°—231° 36%; 3. 231°—238° 12%.

Auf die vereinigten Fractionen wurde nun die Jacobsen'sche Chlorcalciumreaktion angewandt. Es wurden aus diesem Gemisch der Alkohole des afrikanischen Geraniumöls erhebliche Mengen chemisch reinen Geraniols vom Siedep. 229,5°—230°, spec. Gew. 0,880 bei 20° und einer optischen Drehung von $\pm 0°$ erhalten.

Durch mehrfache Behandlung mit Chlorcalcium liess sich der Gehalt des Gemisches an Geraniol verringern. Doch, wie schon oben erwähnt, lässt sich das Geraniol mittelst dieser Reaction nicht vollständig extrahiren. Das vom Geraniol grösstentheils befreite Produkt wurde dann mehrfachen fractionirten Destillationen unterworfen. Es liess sich dadurch das Reuniol mit allen seinen oben angegebenen Eigenschaften isoliren. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, eine für das Reuniol charakteristische Reaction zu finden, welche gestattet, das Reuniol aus einem Gemenge so abzuscheiden, wie es mit dem Geraniol möglich ist. Da aber aus dem Réunionöl ein vollkommen reines Reuniol zu erlangen ist, so kann man sich leicht von der Anwesenheit dieses Terpenalkohols auch in den aus den übrigen Geraniumölen erlangten Produkten überzeugen.

Die Untersuchung des aus dem französischen Geraniumöl erhaltenen Alkoholgemisches ergab fast dieselben Resultate, wie die des algerischen Oeles. Das spanische Geraniumöl (Santa Cruz) dagegen enthält vorwiegend Reuniol. Es liessen sich mittelst der Chlorcalciumreaction nur äusserst geringe Mengen Geraniol aus dem erhaltenen Produkte isoliren.

Was das deutsche Rosenöl anbetrifft, so wurden in demselben ebenfalls neben dem Geraniol erhebliche Mengen Reuniol nachgewiesen. Diese Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, die Anwesenheit des Reuniols ist aber zweifellos. Wegen seines äusserst lieblichen, rosenartigen Geruches ist das Reuniol ein ungleich wichtigerer Bestandtheil des Rosenöls als das Geraniol, dessen Geruch matter ist.

Die vorstehende Untersuchung hat wohl gezeigt, dass sowohl der Standpunkt Eckart's und Barbier's, dass der alkoholische Bestandtheil des Rosenöls und der Pelargoniumöle ein einheitlicher Terpenalkohol, das „Rhodinol" sei, wie auch die Ansicht Bertram's und Gildemeister's[1]), dass dieses „Rhodinol" unreines Geraniol sei, nicht ganz der Wirklichkeit entspricht.

Die alkoholischen Bestandtheile des Rosenöls (bisher „Rhodinol" genannt) sind ein Gemisch von Geraniol und Reuniol und insofern hatte Barbier wohl Recht, wenn er in seiner Abhandlung (Sur une nouvelle source du Rhodinol. Compt. rend. 117, 1092) behauptet, dass er im Pelargoniumöl eine neue Quelle für das „Rhodinol" gefunden habe. Dieses Oel enthält ja, wie aus obiger Darlegung hervorgeht, dasselbe Gemisch. Das „Rhodinol" ist ausserdem noch, wie aus den angegebenen Eigenschaften hervorgeht, mit stärker linksdrehenden, nichtalkoholischen Bestandtheilen des Rosenöls resp. des Pelargoniumöls verunreinigt. Ich habe von dem nach den Angaben von Barbier dargestellten „Rhodinol" nach der Behandlung mit Camphersäureanhydrid noch ziemliche Mengen nicht alkoholischer Bestandtheile abdestilliren können.

In neuerer Zeit hat Barbier seine Untersuchungen auch auf das Reunion-Geraniumöl ausgedehnt[2]) und aus demselben ein Produkt isolirt, dessen Eigenschaften sich denen des Reuniols nähern. Aber es ist ihm noch nicht gelungen, — was bei der angewandten Methode zu erwarten ist — den Terpenalkohol vollkommen von nichtalkoholischen Bestandtheilen zu befreien. Die Eigenschaften dieses Produktes deuten aber darauf hin, dass dasselbe von dem früher[3]) aus französischem Geraniumöl dargestellten „Rhodinol" verschieden sein muss. Trotzdem wird auch für diesen Körper der Name „Rhodinol" beibehalten. Ich glaube nicht, dass derartige unbestimmte Bezeichnungen der wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Oele förderlich sein können. Eine Behandlung der erlangten beiden Produkte mit Chlorcalcium würde doch mit Leichtigkeit den Nachweis geliefert haben, dass das zuerst aus dem französischen Geraniumöl isolirte „Rhodinol" erheb-

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 196.
[2]) Compt. rend. 119, 281. [3]) Das. 117, 1092.

liche Mengen Geraniol enthält, während das aus dem Reunion-Geraniumöl erhaltene davon frei ist.

Zu beanstanden ist ferner die willkürliche Veränderung des Namens des Geraniols, welche Barbier gelegentlich seiner mit Bouveault gemeinsam unternommenen Untersuchung des Oeles aus Andropogon Schoenanthus vornimmt.[1]) In diesem Oele hat Jacobsen gerade zuerst das Geraniol nachgewiesen, also muss auch für diesen Terpenalkohol, der mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung eingeht und aus dieser in reinster Form mit einem Siedepunkt von 229°—230°, einem spec. Gew. von 0,880 bei 20° und einer optischen Drehung von ± 0° gewonnen werden kann, der Name Geraniol beibehalten werden.

Ich bin der Meinung, dass es jetzt wohl angebracht sein wird, die Bezeichnung „Rhodinol“ für die alkoholischen Bestandtheile des Rosenöls und der Pelargoniumöle aufzugeben. Ich schlage vor, dass für denjenigen Terpenalkohol, dessen Gemisch mit Geraniol bisher als „Rhodinol“ bezeichnet wurde, und welcher aus dem Reunion-Geraniumöl mit den oben festgestellten Eigenschaften leicht rein erhalten werden kann, der Name „Reuniol“ angenommen werde.

Leipzig, im Oktober 1894.

Ueber Darstellung von Benzoësäureanhydrid;

von

A. Deninger.

Während Benzoylchlorid und trockne Soda nicht auf einander wirken, tritt lebhafte Reaction ein, wenn man dem Gemisch Pyridin zusetzt. Hierbei geht das Chlorid in Benzoësäureanhydrid über:

$$2\,C_6H_5COCl + Na_2CO_3 = CO_2 + 2\,NaCl + (C_6H_5CO)_2O.$$

Die Rolle des Pyridins, an dessen Stelle auch Picolin, Chinolin — nicht aber Dimethylanilin — verwendet werden können, ist noch nicht aufgeklärt.[2])

Zur Darstellung des Anhydrids verfährt man folgendermassen:

In ein 250 Ccm. fassendes Kölbchen giebt man 8 Grm. calc. Soda und 25 Grm. Benzoylchlorid und giesst dazu

[1]) Compt. rend. 118, 1154.

[2]) Da sehr geringe Mengen Pyridin genügen, um überschüssiges Benzoylchlorid in das Anhydrid umzuwandeln, darf man wohl annehmen, dass vorübergehende Bildung eines Additionsproduktes von Chlorid und Pyridin stattfindet, welches sich mit der Soda unter Regenerirung des Pyridins umsetzt. Das letztere kann so immer von Neuem zur Wirkung gelangen. Versuche zur Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme sind im Gange. E. von Meyer.

10 Ccm. Pyridin; sofort beginnt eine äusserst heftige Reaction. Wenn die heisse Masse sich abgekühlt hat, giesst man kaltes Wasser hinzu und spült das Ganze in ein grosses Becherglas. Das Anhydrid scheidet sich als weiche Masse ab. Durch Erneuern des Wassers und Durchkneten mit dem Glasstab entfernt man Chlornatrium und Pyridin möglichst, wäscht schliesslich mit verdünnter Salzsäure nach und filtrirt. Durch Abpressen, oder Schmelzen und Abgiessen des Wassers nach dem Wiedererstarren trocknet man das Anhydrid und erhält so 17—18 Grm. vom Schmelzp. 40° (berechnet 20 Grm.) Aus Petroläther umkrystallisirt zeigte dasselbe den Schmelzp. 42°. Der Siedepunkt des Körpers wurde weit höher beobachtet, als angegeben (360°), über 400°. Das Destillat zeigte den Schmelzp. 42°. Durch Zerlegung mit alkoholischem Natron etc. wurde daraus Benzoësäure dargestellt und als solche nachgewiesen.

Das Anhydrid ist gegen Wasser auffallend beständig; so wurde keine Benzoësäure erhalten, obgleich man das Anhydrid mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzte und dann einige Zeit stehen liess.

Zum Einleiten der geschilderten heftigen Reaction bedarf es übrigens nur eines Tropfens Pyridin. Das Chlorid wird nur dann nicht so vollständig umgesetzt, als bei Benutzung von grösseren Mengen.

Wendet man statt Soda kohlensauren Baryt an, so färbt sich die Mischung roth; die lebhafte Reaction bleibt jedoch aus. Anders ist es, wenn HgO, PbO, CuO verwendet werden. Hier tritt heftige Reaction mit demselben Ergebniss wie bei Soda ein. Nimmt man zuvor ausgeglühtes Zinkoxyd und giesst Benzoylchlorid darauf, so beginnt sofort die Umsetzung ohne Anwendung von Pyridin. Fe_2O_3 bleibt ohne Wirkung.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Berichtigung.

In der, dieses Journ. [2] **50**, 233 abgedruckten, Abhandlung von Claus und Howitz: „Ueber β-Bromchinolin und γ-Bromchinolin“ ist bei der Beschreibung des γ-Amidochinolins auf S. 237 durch ein Versehen die Angabe unterblieben: dass das bei 70° schmelzende Präparat eine Krystallwasserverbindung des γ-Amidochinolins ist, welche unter den beschriebenen Umständen immer entsteht und als solche auch aus Benzol unverändert umkrystallisirt werden kann. Das durch Trocknen bei 100° entwässerte γ-Amidochinolin schmilzt, wie schon aus der früheren Untersuchung von Hoogewerff und van Dorp bekannt ist, bei 153°—154°. In Benzol ist die wasserfreie Base nicht auffallend leichter löslich, als das Krystallwasser enthaltende Präparat.

Claus.

Ueber complexe Metallbasen;

von

N. Kurnakow.

Erste Abhandlung.

Kapitel I. Metallverbindungen des Thiocarbamids.

Die Fähigkeit des Thioharnstoffs, sich mit Salzen der Metalle zu verbinden, ist eine sehr scharf ausgeprägte Eigenschaft desselben. Schon Reynolds[1]), der den Thioharnstoff als Umlagerungsprodukt des isomeren Rhodanammoniums entdeckt hat, beschreibt die charakteristischen Verbindungen $AuCl.2CSN_2H_4$ und $PtCl_2.HCl.2CSN_2H_4$, welche sich durch Einwirkung von Thioharnstoff auf die Lösungen von Goldchlorid und Platinchlorid bilden. Später haben Claus[2]), Maly[3]), Prätorius-Seidler[4]), Rathke[5]) u. A. bei ihren Untersuchungen über den Thioharnstoff und seine Derivate eine grosse Anzahl von Verbindungen mit den Salzen von Blei, Cadmium, Quecksilber, Silber, Zinn, Wismuth, Thallium und Kupfer erhalten. Alle diese Verbindungen enthalten den Thioharnstoff in Form von ganzen Molekülen; ihre Zusammensetzung lässt sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:

$$MX_m . n\,CSN_2H_4 \text{ oder } MX_m . n\,U,$$

wenn wir der Kürze halber CSN_2H_4 mit U bezeichnen. In den bisher bekannten Salzen schwankt der Coëfficient n innerhalb der Grenzen von 1—4 (auf 1 Atom Metall).

Besonders bemerkenswerth sind die von Rathke untersuchten Kupferverbindungen. Bei der Einwirkung auf Kupferverbindungen reagirt Thioharnstoff zuerst als Reductionsmittel. Das gebildete CuCl tritt in Verbindung mit einer neuen Menge

---

[1]) Reynolds, Ann. Chem. 150, 232 (1869).
[2]) Claus, das. 179, 132; Ber. 9, 226.
[3]) Maly, Ber. 9, 172.
[4]) Praetorius-Seidler, dies. Journ. [2] 21, 143.
[5]) Rathke, Ber. 14, 1780; 17, 297.

Thioharnstoff und bildet ein zusammengesetztes Salz. Solcherart erhielt Rathke beim Vermischen der kalten verdünnten Lösungen von Thioharnstoff und Kupferchlorid einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag $CuCl.U + {}^1/_2H_2O$. Bei Anwendung von erwärmten Lösungen und überschüssigem Thioharnstoff bildet sich die in Wasser lösliche Verbindung $CuCl.3U$, die in grossen, farblosen, tetragonalen Krystallen krystallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von Thioharnstoff mit metallischem Kupfer in Gegenwart von HCl, wobei sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst.[1])

Alle diese Salze sind äusserst beständig in Gegenwart von Säuren und werden durch Schwefelwasserstoff nur mit Mühe schwer zersetzt. Die Abscheidung von Schwefelkupfer erfolgt erst beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien. Trotz ihres Gehalts an einer Kupferoxydulverbindung absorbirt die Lösung von $CuCl.3U$ kein Kohlenoxyd.

Alle diese Reactionen weisen darauf hin, dass in den genannten Körpern der Thioharnstoff sehr fest an das Kupfer gebunden ist; sie erweisen sich daher widerstandsfähiger, als die analogen Produkte der Verbindung von CuCl mit Ammoniak und Pyridin.[2]) Zur Erklärung dieser Beständigkeit nahm Rathke an, dass sich eine Kupferverbindung eines isomeren Thioharnstoffs bilde und schrieb dem einfachsten Salz $CuCl.U$ die folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} NH.HCl \\ \| \\ C{-}S.Cu. \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Gemäss dieser Vorstellung ist das Kupfer mit dem Thioharnstoff vermittelst des Schwefelatoms verbunden, wodurch die Beständigkeit der Thioharnstoffsalze gegen Säuren und Schwefelwasserstoff erklärt wird.

---

[1]) Durch Vereinigung von $CuCl.3U$ und $CuCl.U$ wurde das intermediäre Salz $CuCl.2U$ erhalten, welches durch Wasser in die beiden vorigen Salze gespalten wird.

[2]) Nach den Beobachtungen von Lang (Ber. 21, 1584) absorbirt die Verbindung $CuCl.3C_5H_5N$, ebenso wie die analoge Ammoniakverbindung äusserst leicht Kohlenoxyd (bis 20 Volumen).

Noch charakteristischer sind die von mir dargestellten Platinverbindungen des Thioharnstoffs. Ihre Beständigkeit und ihre nahen Beziehungen zu anderen complexen Platinsalzen gestatten eine genauere Erforschung ihrer Natur und eine bedeutende Erweiterung unserer Vorstellungen über die complexen Basen überhaupt.

Platinsalze.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Platinverbindungen des Thioharnstoffs diente mir das Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4: dieses Salz gestattet meist eine bequeme und glatte Anlagerung von $PtCl_2$ an verschiedene Körper.[1])

Vermischt man die Lösungen von Kalium-Platinchlorür und Thioharnstoff, so werden mehrere Producte erhalten, deren Bildung von den relativen Mengenverhältnissen der auf einanderwirkenden Körper und von der Temperatur abhängig ist. In der Wärme und bei überschüssigem Thioharnstoff bildet sich das gelbe lösliche Salz $PtCl_2.4U$, umgekehrt entstehen bei

---

[1]) Von allen Darstellungsmethoden des Kaliumplatinchlorürs erwies sich als einfachste und beste die Methode, welche zuerst von Claus zur Darstellung des Ammoniumplatinchlorürs angewandt (Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie **3**, 1126) und in letzter Zeit von Rudelius (Rudelius: Platinapropylsulfinföreningar, akad. afhandling, Lund 1886, S. 3) abgeändert worden ist. Rudelius vertheilt eine Lösung von Kaliumplatinchlorid in einige unter einander verbundene Kolben und leitet bei Siedhitze Schwefligsäureanhydrid hindurch, unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem. Hierbei werden ziemlich verdünnte Lösungen von Kaliumplatinchlorür erhalten, die man durch Eindampfen concentrirt.

Nach meinen Beobachtungen ist es bedeutend einfacher, wenn man einen raschen Strom von Schwefligsäureanhydrid in einen Kolben leitet, der Kaliumplatinchlorid, vertheilt in seiner siedenden wässrigen Lösung, enthält. Die Reduction erfolgt ziemlich rasch, besonders wenn man sich des frisch gefällten, in Form eines fein-krystallinischen Pulvers erscheinenden Kaliumplatinchlorids bedient, wie dasselbe in der Kälte aus einer concentrirten Platinchloridlösung erhalten wird. Das nicht in Reaction getretene überschüssige Gas kann man in einen zweiten Kolben leiten, der dasselbe Gemisch enthält. Die Operation wird unterbrochen, wenn am Boden des Kolbens die letzten Spuren eines Niederschlages verschwunden sind. Die erhaltene concentrirte, dunkelrothe Lösung wird filtrirt, ein wenig eingedampft und zum Krystallisiren fortgestellt. Das sich ausscheidende Salz enthält gewöhnlich geringe Spuren von K_2PtCl_6, von welchen es durch nochmaliges Umkrystallisiren befreit werden kann.

überschüssigem K_2PtCl_4 und in der Kälte unlösliche Niederschläge der niederen Typen $PtCl.2U$ und $PtCl_2.U$, die rothgelb und orangegelb gefärbt sind. Die beiden letzteren Salze gehen beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff in das gelbe lösliche Salz des höheren Typus über.

Die Verbindung

$$PtCl_2.4U,$$

die als Grenzglied und zugleich am meisten charakteristisches Produkt der Verbindungsreihe auftritt, bildet das chlorwasserstoffsaure Salz einer besonderen complexen Base, die zu demselben Typus gehört, wie die erste Base der Platin-Ammoniumsalze von Reiset:

$$PtX_2.4NH_3.$$

Die Thioharnstoffverbindungen $PtX_2.4U$ krystallisiren sehr gut und zeichnen sich durch eine ganz besondere Beständigkeit aus, welche an die beständigsten Ammonium-Metallverbindungen erinnert.

Methoden der Analyse. Zur Bestimmung des Platins bediente ich mich zweier Methoden: 1. Einfaches Glühen der gewogenen Substanz im Platintiegel; es erwies sich dabei als zweckentsprechend, eine vorläufige Zersetzung der Substanz durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure vorzunehmen. Zur rascheren Entfernung der letzten Spuren von Schwefelsäure kann man beim Glühen eine geringe Menge Ammoniumcarbonat hinzufügen. 2. Schmelzen im Platintiegel mit einem Gemisch aus Soda und Salpeter. Nach dem Auswaschen der Schmelze mit Wasser und schwacher Salpetersäure wurde das Platin in denselben Tiegel zurückgebracht und geglüht. Das erhaltene Filtrat diente zur Bestimmung der Halogene, theils auf gewichtsanalytischem Wege, theils durch Titration nach Volhard.

Zur Bestimmung des Schwefels in den Thioharnstoffverbindungen erwies es sich als sehr bequem, den Körper in salzsaurer Lösung durch Brom zu oxydiren. Versetzt man die erwärmte Lösung des zu untersuchenden Salzes mit Brom, so entsteht zunächst ein dunkelrother Niederschlag (von höheren Bromiden), der darauf rasch verschwindet. In der erhaltenen braunrothen Lösung bestimmt man die Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Methode als Baryumsulfat. Die Zersetzung von

Verbindungen, die Alkylgruppen enthalten, erfolgt ebenfalls sehr leicht durch rauchende Salpetersäure.

Salze von Typus $PtX_2.4U$.

Versetzt man eine heisse, gesättigte Lösung von Thioharnstoff mit einer concentrirten heissen Lösung von Kaliumplatinchlorür (nicht umgekehrt), so verliert jeder hinzugefügte Tropfen der Lösung seine rothe Farbe und die Flüssigkeit wird hellgelb. Dieser rasche Wechsel der Färbung erfolgt so lange, bis etwa 1 Mol. K_2PtCl_4 auf 4 Mol. CSN_2H_4 hinzugefügt ist, gleichzeitig macht sich eine beträchtliche Wärmeentwicklung bemerkbar. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich in beträchtlicher Menge lange, dünne, schwefelgelbe Nadeln von der Formel $PtCl_2.4U$ ab. Den in der Mutterlauge gelöst gebliebenen Antheil des Salzes kann man durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure, in welcher das Salz fast unlöslich ist, beinahe völlig abscheiden. Mehr als 1 Mol. K_2PtCl_4 auf je 4 Mol. Thioharnstoff hinzuzufügen, muss man vermeiden, da unter solchen Bedingungen sich platinreichere Verbindungen zu bilden beginnen, die augenscheinlich Zersetzungsprodukte der Salze $PtCl_2.2U$ und $PtCl_2.U$ sind. Diese Verbindungen sind leicht löslich in Wasser, orangegelb bis braunroth gefärbt, und werden von den Krystallen des gelben Salzes leicht mitgerissen, indem sie denselben eine dunklere Färbung ertheilen, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren verschwindet. Salzsäure fällt dieselben aus ihren Lösungen in Form von dunkelbraunen, amorphen Niederschlägen.

Es gelingt nicht, Verbindungen zu erhalten, welche mehr als 4 Mol. Thioharnstoff enthalten: erwärmt man das Salz $PtCl_2.4U$ mit überschüssigem Thioharnstoff, so scheidet es sich beim Abkühlen unverändert wieder aus. Die Bildung der gelben Salze wird in den meisten Fällen beobachtet, wo Platinsalze und Thioharnstoff auf einander einwirken. So lösen sich z. B. Platinchlorür oder das grüne Salz von Magnus

$$PtCl_2.4NH_3.PtCl_2$$

in Gegenwart von Thioharnstoff viel leichter, als beim Erwärmen mit Ammoniak. Aus den erhaltenen orangegelben Lösungen fällt Salzsäure sofort das Salz $PtCl_2.4U$.

Das Salz $PtCl_2.4U$ ist bei Zimmertemperatur in Wasser

ziemlich schwer löslich; in Alkohol ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser geht es ziemlich leicht und ohne Veränderung in Lösung über; erst anhaltendes heftiges Kochen ertheilt der Lösung eine schwach orangegelbe Färbung, die auf eine geringe Zersetzung hinweist.

Bei langsamem Verdunsten seiner Lösung scheidet sich das Salz $PtCl_2 . 4U$ in Form von gelben sechsseitigen Prismen mit pseudohexagonaler Symmetrie aus. Die Krystalle sind meist einseitig ausgebildet und erscheinen ihrem Aeusseren nach als Combinationen eines sechsseitigen Prismas erster Ordnung mit einem deutlich ausgebildeten Pinakoid. An einigen Exemplaren liessen sich auch Pyramiden erster Ordnung als schmale Flächen beobachten. Da die Krystalle jedoch auf polarisirtes Licht in einer Richtung einwirken, die senkrecht zur Ebene des Pinakoids steht, so gehören dieselben zu einem Krystallsystem mit niederer Symmetrie, als das hexagonale. Die Prismenflächen besitzen eine scharf ausgeprägte Streifung parallel zu den verticalen Kanten.

Beim Erwärmen auf 100° wird das Salz nicht verändert; bei weiterem Erhitzen tritt Schmelzen und Zersetzung ein, und als Rückstand wird metallisches Platin in Form einer lockeren, halbgeschmolzenen Masse erhalten.

1. 0,1435 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0489 Grm. Pt.
2. 0,4066 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1393 Grm. Pt und 0,2103 Grm. AgCl.
3. 0,5244 Grm. gaben 0,1786 Grm. Pt und 0,2667 Grm. AgCl.
4. 0,3974 Grm. gaben 0,6595 Grm. $BaSO_4$.
5. 0,2000 Grm. gaben 34,25 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18,25° und 744,1 Mm. Druck.

	Berechnet für $PtCl_2 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
Pt	34,22	34,08	34,26	34,06 %	—	—
Cl	12,46	—	12,78	12,57 „	—	—
S	22,46	—	—	—	22,47 %	—
N	19,66	—	—	—	—	19,98 %.

Die Untersuchung des Verhaltens von $PtCl_2 . 4U$ gegen verschiedene Reagentien ergab, dass der Atomcomplex $Pt(CSN_2H_4)_4$ äusserst stabil ist. Oben ist schon erwähnt worden, dass durch Salzsäure das gelbe Salz aus seinen Lösungen unverändert gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Salz beim Er-

wärmen unter Abspaltung von HCl; beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser scheiden sich glänzende gelbe, Blättchen des Sulfats $PtSO_4 . 4U$ aus.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt auch bei anhaltendem Einleiten in die wässrige Lösung des Salzes keinen Niederschlag.

Ammoniak, fixe und kohlensaure Alkalien erzeugen in der Kälte hellorangegelbe, in Wasser unlösliche, amorphe Niederschläge, die wahrscheinlich das Hydrat der Thioharnstoffbase, resp. deren Carbonat sind. Beim Stehen mit Alkalien oder beim Erwärmen zersetzen sich diese Niederschläge leicht, wobei gelbbraune, unlösliche Körper entstehen; eine völlige Zersetzung und Bildung von Schwefelplatin lässt sich jedoch auch durch anhaltendes Kochen nur schwer erreichen. Diese letzte Reaction beweist die relative Beständigkeit der Base $Pt(OH)_2 . 4U$, da die Verbindungen des Thioharnstoffs mit den Salzen von Ag, Cu und anderen Metallen unter denselben Bedingungen sofort Niederschläge der betreffenden Schwefelmetalle fallen lassen.[1])

Platinchlorid und Natriumplatinchlorid erzeugen einen sehr charakteristischen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff löst; beim Erkalten der gebildeten Lösung scheiden sich rothe Krystalle aus, die sich bei näherer Untersuchung als unreines $PtCl_2 . 4U$ erwiesen.

Jodkalium erzeugt in concentrirten Lösungen eine reichliche Krystallisation der gemischten Chlor-Jodverbindung in Form dünner, goldgelber Blättchen. Krystallisirt man diesen Niederschlag aus einer überschüssiges Jodkalium enthaltenden Lösung um, so geht derselbe vollständig in die orangegelben, prismatischen Krystalle der entsprechenden Jodverbindung über.

Phosphorsaures Natrium und neutrales oxalsaures Kalium erzeugen gelblich-weisse, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Salpetersaures Silber erzeugt in neutralen Lösungen einen Niederschlag von Chlorsilber, der bald eine gelbe Farbe

---

[1]) N. Kurnakow: Ueber die Silberverbindung des Thioharnstoffs Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 23, 559; Ber. 23, 3956 (1891).

annimmt; indem er durch Zersetzungsprodukte des gebildeten Nitrats $Pt(NO_3)_2 . 4U$ verunreinigt wird.

Gegen Oxydationsmittel (Br, J, HNO_3) sind die Verbindungen $PtX_2 . 4U$ sehr unbeständig. Brom und Jod liefern anfänglich rothe Niederschläge, die sich bei weiterem Hinzufügen des Reagens oder beim Erwärmen lösen; die erhaltene Lösung enthält sämmtlichen Schwefel des Thioharnstoffs in Form von Schwefelsäure.

Das Verhalten gegen Schwefelsäure und Platinchlorid ist besonders charakteristisch und kann als geeignete Reaction zur Entdeckung und Erkennung der Plato-Tetrathioharnstoffverbindungen dienen.

Das leicht in grossen Mengen darstellbare Salz $PtCl_2 . 4U$ dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen Verbindungen von diesem Typus.

Das Bromid erhält man durch Fällen einer gesättigten Lösung des Chlorids mit Bromnatrium in Form eines gelben Krystallpulvers. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem, bromnatriumhaltigem Wasser wird es rein erhalten. Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2793 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0823 Grm. Pt.

2. 0,1888 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0560 Grm. Pt und 0,1098 Grm. AgBr.

	Berechnet für $PtBr_2 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	29,59	29,47	29,66 %
Br	24,28	—	24,75 „ .

Ganz analog wie K_2PtCl_4 verhält sich gegen Thioharnstoff auch das von Buckton[1]) erhaltene Rhodandoppelsalz $K_2Pt(CNS)_4$. Seine orangegelbe Lösung wird beim Hinzufügen von Thioharnstoff gelb und lässt beim Eindampfen braungelbe Täfelchen des Rhodanids $Pt(CNS)_2 . 4U$ fallen. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

1. 0,3808 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1207 Grm. Pt.

2. 0,2587 Grm. gaben nach der Oxydation mit Brom 0,5889 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Buckton, Ann. Chem. 92, 280.

	Berechnet auf $Pt(CNS)_2 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	31,71	31,70 %	—
S	31,22	—	31,23 %.

Das Sulfat, $PtSO_4 . 4U$, wird leicht erhalten durch Fällung einer Lösung des Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure oder mit schwefelsauren Alkalien. Der entstehende blassgelbe, krystallinische Niederschlag ist fast unlöslich in Wasser, er löst sich jedoch unverändert in concentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen; beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Salz in Form von hübschen, glänzenden, schwefelgelben Täfelchen aus. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als feine, vierseitige Täfelchen, die auf polarisirtes Licht einwirken. Sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser ist das Sulfat nur äusserst schwierig löslich; seine Reaction ist neutral. Beim Erwärmen mit löslichen Baryumsalzen, z. B. $Ba(NO_3)_2$, $Ba(CNS)_2$, bilden sich $BaSO_4$ und das entsprechende Salz der Thioharnstoffbase. Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, das mehrmals aus Schwefelsäure umkrystallisirt und bei 70° getrocknet worden war. Erhitzen auf 100° bewirkt kaum eine Verminderung des Gewichts; erhitzt man jedoch anhaltend auf 100°, so lassen sich Anzeichen der Zersetzung (Bräunung) beobachten.

1. 0,3460 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1115 Grm. Pt.
2. 0,4102 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1328 Grm. Pt.
3. 0,2977 Grm. gaben 0,5805 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,2974 Grm. gaben 0,5834 Grm. $BaSO_4$.
5. 0,4384 Grm. gaben 0,8587 Grm. $BaSO_4$.
6. 0,2634 Grm. gaben 42,0 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18,0° und 767,3 Mm.
7. 0,1936 Grm. gaben 30,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17,6° und 769,8 Mm.

	Berechnet für $PtSO_4 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Pt	32,77	32,22	32,38 %	—	—	—	—	—
S	26,89	—	—	26,77	26,92	26,90 %	—	—
N	18,82	—	—	—	—	—	18,68	18,41 %.

Der etwas zu gering befundene Gehalt an Platin scheint dafür zu sprechen, dass beim Umkrystallisiren des Salzes aus Schwefelsäure eine geringe Zersetzung eintritt.

Das Nitrat, $Pt(NO_3)_2 . 4U$, wird durch vorsichtiges Er-

wärmen des Sulfats mit einer wässrigen Lösung von Baryumnitrat erhalten; andauerndes Erwärmen muss man vermeiden, da das Salz sich sonst leicht zersetzt. Die erhaltene orangegelbe Lösung filtrirt man vom Baryumsulfat ab und verdunstet sie bei Zimmertemperatur; dabei scheidet sich das Nitrat in Form von grossen, gut ausgebildeten, gelben Krystallen ab, die in Wasser leicht löslich sind.

Die krystallographische Untersuchung des Nitrats, sowie einiger anderer Salze, die in vorliegender Arbeit erwähnt sind, geschah unter der Mitwirkung meines Freundes A. A. Müller, dem ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

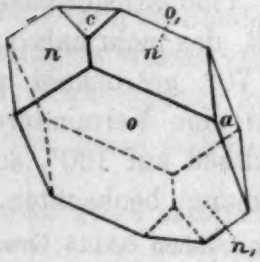
Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss $= a : b : c = 0{,}9770 : 1 : 0{,}6918$.

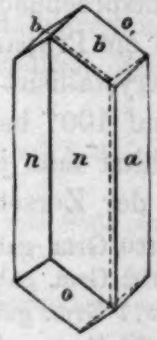
$\beta = 85° 13'$.

Beobachtete Formen: $a = \infty\breve{P}\infty(010)$, $o = +P\infty(10\bar{1})$, $c = -P\infty(101)$, $n = \infty P(110)$, $b = \breve{P}\infty(011)$.

I.



II.



	Beobachtet:	Berechnet:
$n : o = (110) : (10\bar{1})$	$= 112° 22'$ *	—
$n : a = (110) : (010)$	$= 134° 13'$	$134° 14'$
$n : n = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 91° 32'$ * [1]	—
$n : n_1 = (110) : (\bar{1}10)$	$= 88° 26'$ [2]	$88° 28'$
$o : c_1 = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1})$	$= 109° 28'$ *	—
$n : o_1 = (110) : (\bar{1}01)$	$= 67° 29'$	$67° 38'$
$n : c = (110) : (101)$	$= 116° 16'$	$116° 27'$
$a : o = (010) : (10\bar{1})$	$= 89° 58'$	$90° 0'$
$o : b = (10\bar{1}) : (011)$	$= 131° 19'$	$131° 12'$.

Die Beobachtungen wurden mit einem kleinen Goniometer von Fuess mit einem Rohr angestellt. Nach der

[1]) Im Klinodiagonalschnitt.

[2]) Im Orthodiagonalschnitt.

Entwicklung ihrer Flächen gehören die Krystalle zu zwei verschiedenen Typen. Der erste Typus wird charakterisirt durch die besondere Entwicklung des positiven Orthodomas $o = +P\infty$, wodurch die Krystalle eine tafelförmige Gestalt erhalten. Auf der Oberfläche des Orthodomas o findet man stets Streifung parallel der Combinationskante mit dem Klinopinakoïd a. Diese letztere Fläche zeigte bei vielen Krystallen einen charakteristischen Metallglanz, wodurch sie sich von allen andern Flächen unterscheidet. Spaltbarkeit ist ziemlich deutlich parallel dem Klinopinakoïd bemerkbar. Die Krystalle des zweiten Typus bilden sich vorzugsweise in Lösungen, die Zersetzungsprodukte des Salzes enthalten, und sind daher oft dunkelroth gefärbt. Dieser Typus ist charakterisirt durch die Ausbildung der Flächen des primären Prismas $n = \infty P$ und des Klinopinakoïds, wodurch die Krystalle in der Form von kurzen, dicken Prismen auftreten; ausserdem tritt hier auch das Klinodoma $b = \infty P(011)$ auf, welches an den Krystallen des ersten Typus nicht vorkommt. In der Zone des primären Prismas und des Klinodomas b liegt noch eine ganze Anzahl von sehr kleinen Flächen, deren genaue Messung nicht möglich war.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

1. 0,2089 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0648 Grm. Pt.
2. 0,4252 Grm. gaben 0,6470 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $Pt(NO_3)_2 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	31,30	31,02 %	—
S	20,55	—	20,87 %.

In trocknem Zustande lässt sich das Nitrat unverändert aufbewahren.

Vermischt man die kalten Lösungen des gelben Salzes $PtCl_2 . 4U$ und Platinchlorid (oder Natriumplatinchlorid), so entsteht ein hübscher dunkelrother Niederschlag, der aus mikroskopischen, gefiederten Krystallen besteht. Die Analyse ergab, dass dieser Niederschlag ein Chloroplatinat des Platotetrathioharnstoffs $PtCl_2 . 4U . PtCl_4$ oder das isomere Chloroplatinit des Platintetrathioharnstoffs $PtCl_4 . 4U . PtCl_2$ ist. Dieser Körper ist in Wasser völlig unlöslich und zersetzt

sich in feuchtem Zustande sehr leicht. In trocknem Zustande, nach raschem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, kann er ziemlich lange aufbewahrt werden, ohne Spuren von Zersetzung zu zeigen. Die unten angeführten Zahlen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

1. 0,4163 Grm. gaben nach dem Glühen 9,1805 Grm. Pt.
2. 0,4036 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1746 Grm. Pt.
3. 0,5103 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,4800 Grm. AgCl.
4. 0,4454 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda nnd Salpeter 0,4235 Grm. AgCl.
5. 0,3141 Grm. gaben 0,3173 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $Pt_2Cl_3 . 2CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
Pt	43,00	43,36	43,26 %	—	—	—
Cl	23,48	—	—	23,24	23,52 %	—
S	14,11	—	—	—	—	13,84 %.

Ganz dasselbe Salz mit denselben Eigenschaften ist schon früher von Reynolds[1]) und später von Prätorius-Seidler[2]) durch Vermischen der Lösungen von Thioharnstoff und Platinchlorid erhalten worden. Auf Grund seiner Analysen ertheilte Reynolds dem Salze die wenig wahrscheinliche Formel:

$$PtCl_2(CSN_2H_4)_2 . HCl,$$

die den Eigenschaften des Salzes nicht entspricht. Gemäss dieser Formel, die man in

$$PtCl_2 . CSN_2H_4 + CSN_2H_4 . HCl$$

zerlegen kann, stellen die rothen Krystalle ein Doppelsalz von Platothioharnstoffchlorid und Thioharnstoff-Hydrochlorid dar. Man hätte darnach eine gewisse Aehnlichkeit der Eigenschaften dieses Salzes mit denen der Verbindungen von analoger Zusammensetzung zu erwarten, wie z. B. mit $PtCl_2NH_3 . MCl$ (worin M gleich einem Metall der Alkaligruppe), das in neuerer Zeit von Cossa[3]) entdeckt worden ist. Eine nähere Vergleichung zeigt jedoch, dass zwischen diesen Salzen und dem Salz von Reynolds keine Aehnlichkeit besteht. Die

---

[1]) Reynolds, Ann. Chem. **150**, 233.
[2]) Prätorius-Seidler, Dies. Journ. [2] **21**, 142.
[3]) A. Cossa, Ber. **23**, 2503. (1890.)

Identität des von mir erhaltenen Salzes mit dem von Reynolds wird bestätigt bei Betrachtung ihrer empirischen Zusammensetzung. Die verdoppelte Formel von Reynolds:

$$Pt_2Cl_4(CSN_2H_4)_4H_2Cl_2$$

unterscheidet sich nur durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff von der Formel des Chloroplatinats:

$$Pt_2Cl_6(CSN_2H_4)_4.$$

Ein solcher Unterschied liegt innerhalb der möglichen Fehler bei der Analyse, wie dies deutlich aus folgender Zusammenstellung der analytischen Daten hervorgeht:

	Berechnet für		Gefunden:		
	$PtCl_2.2CSN_2H_4.HCl$:	$PtCl_2.2CSN_2H_4$:	Reynolds im Mittel:	Prätorius	Kurnakow im Mittel:
Pt	42,91 %	43,00 %	43,06 %	43,31 %	43,31 %
Cl	23,44 „	23,48 „	22,62 „	23,30 „	23,38 „
S	14,07 „	14,11 „	13,95 „	14,24 „	13,84 „
N	12,32 „	12,35 „	12,22 „	12,30 „	—
C	5,28 „	5,29 „	—	5,29 „	—
H	1,98 „	1,77 „	—	2,04 „	—
	100,00 %	100,00 %	—	100,35 %	—.

Die Bildung des Chloroplatinats, unmittelbar aus Thioharnstoff und Platinchlorid, ist völlig analog der Reaction zwischen Xanthogenamid[1]) oder Triäthylphosphin[2]) und Platinchlorid, bei welcher die Verbindungen

$$PtCl_2(NH_2.CS.OC_2H_5)_4PtCl_4$$

oder $PtCl_2\,4P(C_2H_5)_3.PtCl_4$

erhalten werden, die offenbar zu einem und demselben Typus gehören. Augenscheinlich geht in diesen Fällen ein Theil des Platinchlorids unter dem reducirenden Einfluss von CSN_2H_4 oder $P(C_2H_5)_3$ in $PtCl_2$ über, welches sich zunächst mit dem Thioharnstoff verbindet und darauf mit dem unverändert gebliebenen $PtCl_4$ das Chloroplatinat liefert. Es genügt jedoch, die rothe Verbindung $Pt_2Cl_6.4CSN_2H_4$ mit überschüssigem Thioharnstoff aufzukochen, um Reduction zu bewirken und das überschüssige Chlor abzuspalten; aus der erhaltenen gelben Lösung fällt Salzsäure das Salz $PtCl_2.4U$, das leicht an seinen charakteristischen Reactionen erkannt werden kann.

[1]) Debus, Ann. Chem. 72, 15.

[2]) Cahours u. Gal, Compt. rend. 70, 1380.

Obgleich ich dem Salze $Pt_2Cl_6 . 4U$ auf Grund seiner Bildungsweise die Formel eines Chloroplatinats zugeschrieben habe, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass demselben die Formel

$$PtCl_4 . 4CSN_2H_4 . PtCl_2,$$

d. i. die eines Chloroplatinits des Platintetrathioharnstoffs zukommt. Die Salze dieser letztern Base sind äusserst unbeständig und konnten daher nicht isolirt werden. Zu ihnen hat man aller Wahrscheinlichkeit nach die äusserst zersetzlichen Niederschläge zu rechnen, die sich bei der Einwirkung der Halogene auf $PtX_2 . 4U$ bilden.

Nach den Untersuchungen von Cossa[1]) ist das gelbe, amorphe Chloroplatinat des Platodiammins $PtCl_2.4NH_3.PtCl_4$ ein unbeständiger Körper, der leicht in die braunrothen Krystalle des isomeren Platindiammin-Chloroplatinits

$$PtCl_4 . 4NH_3 . PtCl_2$$

übergeht. Es ist leicht möglich, dass auch unsere Thioharnstoffverbindung das Resultat einer solchen Umlagerung ist. Ihre Unbeständigkeit und ihre dunkelrothe Farbe sprechen zu Gunsten der Formel eines Chloroplatinits, doch ist es in Folge der Unbeständigkeit der Salze vom Typus $PtX_4 . 4U$ äusserst schwierig, directe Beweise für die obige Formel zu liefern, ähnlich denen, die Cleve[2]) für die entsprechenden Ammoniakverbindungen gebracht hat.

Verbindungen von niederen Typen. Oben ist erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf K_2PtCl_4 ausser dem gelben, löslichen Salze $PtCl_2 . 4U$ auch thioharnstoffärmere Verbindungen entstehen. Die Unlöslichkeit und Unbeständigkeit derselben erschweren ganz bedeutend ihre Reindarstellung.

Vermischt man kalte, gesättigte Lösungen von Thioharnstoff und K_2PtCl_4, wobei das letztere im Ueberschuss vorhanden sein muss, so fällt fast sofort ein rothgelber (fleischrother)

---

[1]) A. Cossa, Gazz. 17, 1. In ganz derselben Weise isomerisirt sich auch die entsprechende Pyridinverbindung (Jörgensen, dies. Journ. [2] 33, 508).

[2]) Cleve: Om ammoniakaliska platinaföreningar, S. 27; Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem. 3, 1125.

Niederschlag aus, der aus kleinen, blättrigen Krystallen von der Zusammensetzung

$$PtCl_2 . 2U$$

besteht. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist schwach gelb gefärbt. Die Darstellung des genannten Salzes gelingt nicht immer, namentlich nicht in grösserem Maassstabe, da sich gleichzeitig thioharnstoffärmere Verbindungen bilden können. Bei einem Ueberschuss an Thioharnstoff entsteht das gelbe Salz $PtCl_2 . 4U$.

Die rothgelbe Verbindung ist in Wasser unlöslich; beim Stehen unter Wasser (oder beim Aufbewahren im feuchten Zustande) tritt allmählich Zersetzung und Bildung des gelben, löslichen Salzes ein; aus der Lösung fällen Salzsäure und Schwefelsäure gelbe, amorphe Körper, die in Wasser löslich sind. Erwärmt man das rothgelbe Salz mit Wasser, so erfolgt die Zersetzung sehr rasch. Zur Analyse wurde das Salz nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen; in trocknem Zustande lässt es sich lange Zeit ohne sichtbare Veränderung aufbewahren.

1. 0,4909 Grm. gaben 0,2293 Grm. Pt.
2. 0,3984 Grm. gaben 0,1849 Grm. Pt und 0,2595 Grm. AgCl.

	Berechnet für $PtCl_2 . 2CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	46,65	46,71	46,41 %
Cl	16,99	—	16,13 „.

Wahrscheinlich enthielt die untersuchte Substanz eine geringe Beimengung von $PtCl_2 . 4U$ und einer thioharnstoffärmeren Verbindung, wie z. B. $PtCl_2 . U$, die in Folge der Unbeständigkeit des Salzes $PtCl_2 . 2U$ in feuchtem Zustande nicht völlig entfernt werden können.

Lässt man das Salz $PtCl_2 . 2U$ bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyridin stehen, so verwandelt sich dasselbe allmählich in das weisse Krystallpulver der gemischten Verbindung

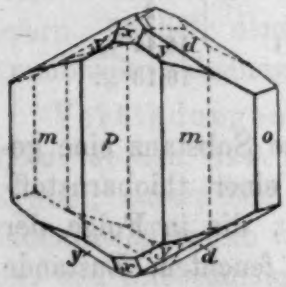
$$PtCl_2 . 2CSN_2H_4 . 2C_5H_5N.$$

Diese Reaction spricht dafür, dass das rothgelbe Salz $PtCl_2 . 2U$ ein Analogon des Chlorids der zweiten Base von Reiset $PtCl_2 . 2NH_3$ (Platosamminchlorid) ist, nur bedeutend unbeständiger gegen Wasser, als das letztere. Uebrigens muss bemerkt werden, dass die grössere Unbeständigkeit der Ver-

bindungen von niederem Typus im Vergleich zu den Verbindungen von höherem Typus eine ganz allgemeine Erscheinung bei den Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen ist.[1])

Für die Existenz einer Verbindung $PtCl_2 . U$ spricht auch das Verhalten des Thioharnstoffs zu einem bedeutenden Ueberschuss von K_2PtCl_4 in heisser, concentrirter Lösung. Man beobachtet in diesem Falle die Bildung eines orangegelben Niederschlages, der aus mikroskopischen, rundlichen Körnern besteht, die auf polarisirtes Licht einwirken. Der Körper ist in Wasser unlöslich und scheint, der Analyse zufolge, die unreine Verbindung $PtCl_2 . CSN_2H_4$ zu sein (gefunden 55,14% — 55,22% Pt und 9,30% S; berechnet für die obige Formel Pt = 57,02% und S = 9,36%).

Das Palladiumsalz, $PdCl_2 . 4U$, erhält man, ähnlich wie das Platinsalz, durch Vermischen der conc. Lösungen von K_2PdCl_4 und überschüssigem Thioharnstoff. Die erhaltene dunkelrothe Lösung scheidet beim Stehen oder nach Zufügung von Salzsäure orangerothe Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben aus warmem Wasser, worin dieselben leicht löslich sind, um. Bei langsamer Abkühlung scheiden sich kleine, aber vorzüglich ausgebildete hellrothe Prismen aus.



Krystallsystem: rhombisch.
Axenverhältniss: $a : b : c = 0{,}8571 : 1 : 0{,}5463$.

Beobachtete Formen:

$p = \infty \breve{P} \infty$ (100), $o = \infty \breve{P} \infty$ (010),
$y = P$ (111), $x = \breve{P} \infty$ (101),
$m = \infty \breve{P} 2$ (210), $d = \breve{P} \infty$ (011).

$d : d = (011) : (0\bar{1}1) = 122° 42'$	*	—
$d : o = (011) : (010) = 118° 40'$		$118° 39'$
$d : m = (011) : (2\bar{1}0) = 100° 48'$		$100° 53'$
$o : m = (010) : (210) = 113° 11'$		$113° 12'$
$p : m = (100) : (210) = 157° 09'$		$156° 48'$
$p : o = (100) : (010) = 89° 59'$		$90° 00'$
$p : x = (100) : (101) = 122° 31'$	*	—
$y : o = (111) : (010) = 114° 32'$		$114° 44'$
$y : d = (111) : (011) = 150° 42'$		$150° 47'$.

[1]) N. Kurnakow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **23**, 564; Ber. **23**, 3961. (1891.)

Am meisten entwickelt sind die Flächen des Makroprismas $m = \infty\breve{P}2$ (210), des Makropinakoïds $p = \infty\breve{P}\infty$ (100) und des Brachydomas $d = \breve{P}\infty$ (011).

Beim Erhitzen schmilzt das Salz und hinterlässt einen Rückstand von Palladium in Form eines geschmolzenen, runden Regulus, der merkliche Mengen von Schwefel enthält, die erst bei anhaltendem Glühen über dem Gebläse verschwinden.

1. 0,3647 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,0807 Grm. Pd und bei der Titration nach Volhard 0,0537 Grm. Cl.

2. 0,2340 Grm. gaben bei der Oxydation mit Brom 0,4547 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $PdCl_2.4CSN_2H_4$ [1]):	Gefunden: 1.	2.
Pd	22,15	22,13 %	—
S	26,57	—	26,66 %
Cl	14,74	14,74 %	—.

In seinen Reactionen erinnert das Palladiumsalz sehr an das entsprechende Platinsalz, unterscheidet sich jedoch von diesem durch die grössere Unbeständigkeit seiner wässrigen Lösung, in welcher beim Erhitzen leicht Zersetzung erfolgt.

Fixe Alkalien und Ammoniak erzeugen in der Lösung des Palladiumsalzes zunächst einen gelben Niederschlag des Hydrats der freien Base; beim Erwärmen und in Gegenwart von überschüssigem Alkali zersetzt sich dieser Niederschlag rasch, unter Bildung von Schwefelpalladium. Natriumplatinchlorid erzeugt einen dunkelrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von $PdCl_2.4U$ mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sulfaten, so scheiden sich hellgelbe, vierseitige Täfelchen des Sulfats $PdSO_4.4U$ aus, die äusserlich sehr dem entsprechenden Platinsalz ähneln.

Das Sulfat, $PdSO_4.4U$, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich jedoch in conc. Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser unverändert abgeschieden. Zur Bestimmung des Palladiums erwies sich als sehr geeignet die folgende Methode. Eine gewogene Menge des Salzes wurde mit Wasser übergossen, darauf mit Brom versetzt, und der

[1]) Das Atomgewicht des Palladiums wurde zu 106,7 angenommen, gemäss den Bestimmungen von Kayser (siehe Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 1, 100).

Ueberschuss der Letzteren durch Eindampfen verjagt; darauf wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge oder Soda übersättigt, und das Palladium durch Formaldehyd ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und im Wasserstoffstrom geglüht.

1. 0,3051 Grm. gaben nach dem Glühen im Gebläsefeuer und darauf im Wasserstoffstrom 0,0632 Grm. Pd.

2. 0,3154 Grm. gaben nach der Fällung mit Formaldehyd 0,0667 Grm. Pd.

3. 0,2631 Grm. gaben 0,6012 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $PdSO_4 . 4CSN_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pd	21,06	20,72	21,15 %	—
S	31,58	—	—	31,40 %.

Verbindungen der substituirten Thioharnstoffe.

Die Fähigkeit des Thiocarbamids, sich mit Metallsalzen zu verbinden, bleibt erhalten, auch wenn eins oder mehrere seiner Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt werden.

Meine Beobachtungen zeigen, dass Alkylderivate des Thioharnstoffs von normaler Structur, welche nach Hofmann[1]) durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Senföle erhalten werden ($NR:CS + NRH_2 = NRH.CS.NRH$), mit $PtCl_2$ sehr leicht Verbindungen eingehen, die völlig den früheren Typen $PtCl_2 . 4U$ und $PtCl_2 . 2U$ entsprechen. Zur Untersuchung gelangten Methyl-, Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylthioharnstoff.

Um Verbindungen von der Form $PtCl_2 . 4U$ zu erhalten, wurde eine Lösung von K_2PtCl_4 in die wässrigen oder alkoholischen Lösungen der Thioharnstoffe eingetröpfelt. Anfänglich entsteht ein rosenrother Niederschlag der Verbindung $PtCl_2 . 2U$, der beim Umschütteln oder beim Erwärmen verschwindet, indem eine gelbe Lösung entsteht, aus welcher sich beim Abdampfen die Krystalle der Tetrathioharnstoffverbindung ausscheiden.

Oben ist gezeigt worden, dass $PtCl_2 . 2CSN_2H_4$ ein sehr unbeständiger Körper ist. Mit zunehmender Anzahl der Alkylgruppen im Thioharnstoffmolekül wächst die Beständigkeit der

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 1, 26, 172.

Salze vom Typus $PtCl_2 . 2U$, so dass die Triäthylthioharnstoffverbindung $PtCl_2 . 2CSN_2H(C_2H_5)_3$ schon ein sehr beständiger und charakteristischer Körper ist.

Die Salze vom Typus $PtCl_2 . 4U$ sind gelbe, krystallinische Körper, die sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure spalten sie HCl ab und liefern Lösungen der Sulfate, welche beim Erkalten sich in Form vierseitiger, wasserlöslicher Täfelchen ausscheiden. Na_2PtCl_6 erzeugt meist orangegelbe, amorphe Niederschläge. $PtCl_2 . 4CSN_2H_3(CH_3)$ wird in Form ziemlich dicker, tafelförmiger Krystalle erhalten, die sich aus ihren Lösungen äusserst langsam ausscheiden. Das Sulfat konnte ich nicht krystallisirt erhalten.

1. 0,488 Grm. gaben nach Volhard 0,0555 Grm. Cl.
2. 0,3672 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1144 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_2 . 4C_2H_6N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	31,15	—	31,16 %
Cl	11,34	11,36 %	— .

$PtCl_2 . 4CSN_2H_3(C_2H_5)$ bildet Krystallkörner, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1. 0,4822 Grm. gaben 0,1359 Grm. Pt.
2. 0,4778 Grm. gaben nach Volhard 0,04988 Grm. Cl.
3. 0,4526 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1293 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_4 . 4C_3H_8N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt	28,59	28,19	—	28,57 %
Cl	10,41	—	10,44 %	— .

$PtCl_2 . 4CSN_2H_2(C_2H_5)_2$ (aus symmetr. Diäthylthioharnstoff) krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, gelben, rhomboïdalen Täfelchen.

1. 0,2022 Grm. gaben 0,0493 Grm. Pt und 0,01873 Grm. Cl.
2. 0,3238 Grm. gaben 0,0795 Grm. Pt und 0,02801 Grm. Cl.

	Berechnet für $PtCl_2 . 4C_5H_{12}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	24,55	24,38	24,55 %
Cl	8,90	9,26	8,85 „.

Die Reaction zwischen Triäthylthioharnstoff[1]) und K_2PtCl_4 verläuft nicht so rasch wie die in den vorhergehenden Fällen.

[1]) Triäthylthioharnstoff, $N(C_2H_5)_2 . CS . NH(C_2H_5)$, wurde durch Einwirkung von Aethylsenföl auf Diäthylamin (beide Präparate von Kahl-

Zuerst entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der beim Stehen sich allmählich in ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, körniges Pulver verwandelt, welches die Zusammensetzung $PtCl_2 . 2CSN_2H(C_2H_5)$ besitzt. Charakteristisch für diesen Körper ist seine beträchtliche Beständigkeit gegen Wasser, durch welches er allerdings, wie der Körper $PtCl_2 . 2CSN_2H_4$, beim Stehen zersetzt wird, unter Bildung einer bräunlichen Lösung, doch erfolgt diese Zersetzung nur sehr langsam und in geringem Maasse. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde das Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Zur Analyse dienten mir Produkte verschiedener Darstellung unter wechselnden Mengenverhältnissen von Triäthylthioharnstoff und K_2PtCl_4.

1. 0,2494 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0827 Grm. Pt.
2. 0,3587 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1183 Grm. Pt.
3. 0,4842 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1598 Grm. Pt.
4. 0,5249 Grm. gaben nach Volhard 0,06217 Grm. Cl.
5. 0,3546 Grm. gaben nach Volhard 0,0425 Grm. Cl.

	Berechnet für $PtCl_2 . 2C_7H_{16}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
Pt	33,28	33,28	32,98	33,01 %	—	—
Cl	12,11	—	—	—	11,84	11,99 %.

Die tief orangegelb gefärbten Mutterlaugen von der Darstellung des beschriebenen Salzes scheiden bei langsamem Verdunsten strahlig verwachsene, orangerothe Krystalle aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die erhaltene Verbindung ist nach der Formel $PtCl_2 . 4CSN_2H(C_2H_5)_3$ zusammengesetzt.

Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier getrocknet.

1. 0,2483 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0525 Grm. Pt.
2. 0,3315 Grm. gaben nach Volhard 0,02667 Grm. Cl.

---

baum) in alkoholischer Lösung erhalten. Nach Entfernung des Alkohols erhält man ein dickes, bräunliches Oel, das beim Impfen mit einem Krystall von Triäthylthioharnstoff rasch erstarrt. Es ist ein in Aether leicht löslicher Körper, der aus der ätherischen Lösung in grossen, tafelförmigen Krystallen anschiesst, die bei 46° schmelzen und nicht bei 26°, wie Grodski, der zuerst diesen Körper erhalten, angiebt (Ber. 14, 2754).

	Berechnet für $PtCl_2 . 4C_7H_{16}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	21,53	21,14 %	—
Cl	7,84	—	8,05 %.

Die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials erlaubte mir nicht, mich näher mit den Eigenschaften dieses interessanten Körpers bekannt zu machen, der einer der beständigsten Produkte der Anlagerung von Thioharnstoff an Metallsalze ist. Besonderes Interesse bietet die freie Base dar, die den Salzen $PtX_2 . 4CSN_2H(C_2H_5)_3$ zu Grunde liegt (siehe Kapitel III).

Phenyl- und Diphenylthioharnstoff liefern ebenfalls Verbindungen mit Thioharnstoff in Form gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschläge, doch krystallisiren diese Verbindungen bedeutend schwieriger, als die entsprechenden Derivate in der Fettreihe und wurden daher nicht weiter untersucht.

Salze gemischter Basen.

Oben ist schon erwähnt worden, dass Platinchlorür, das Magnus'sche Salz und andere Platinverbindungen sich in Gegenwart von Thioharnstoff sehr leicht in Wasser lösen, indem dabei Salze von der Form $PtX_2 . 4U$ gebildet werden.

Besonders interessant ist in dieser Hinsicht das salzsaure Salz der zweiten Base von Reiset (Platosaminchlorid). In Gegenwart von Thioharnstoff löst sich β-$PtCl_2 . 2NH_3$ beim Erwärmen rasch auf, indem eine farblose Lösung entsteht, aus der sich beim Eindampfen oder Versetzen mit Salzsäure schneeweisse Nädelchen der gemischten Verbindung

$$PtCl_2 . 2NH_3 . 2CSN_2H_4$$

ausscheiden. Dieser Körper ist augenscheinlich nach dem Typus des Salzes der ersten Base von Reiset $PtCl_2 . 4NH_3$ zusammengesetzt, indem 2 Mol. NH_3 durch 2 Mol. CSN_2H_4 ersetzt sind. Diese Bildung ist völlig analog der Bildung von $PtCl_2 . 4NH_3$ aus β-$PtCl_2 . 2NH_3$ und Ammoniak.

Das gemischte Ammonium-Thioharnstoffsalz scheidet sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in Form farbloser, glänzender Prismen aus.

1. 0,2749 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1187 Grm. Pt.
2. 0,4157 Grm. gaben 0,2698 Grm. AgCl.
3. 0,4236 Grm. gaben 0,1823 Grm. Pt und 0,0667 Grm. Cl.

	Berechnet für $PtCl_2 . 2NH_3 . 2CSN_2H_4$:	1.	2.	3.
Pt	43,53	43,18	—	43,04 %
Cl	15,85	—	16,04	15,75 „ .

Eine Verbindung von demselben Typus erhält man, wenn man vom Platopyridinsalz, β-$PtCl_2 . 2C_5H_5N$, ausgeht, das von mir nach den Angaben von Hedin[1]) und Jörgensen[2]) durch mehrstündiges Erwärmen von $PtCl_2 . 4C_5H_5N$ im Wasserbade dargestellt wurde. Man übergiesst das sorgfältig ausgewaschene Salz β-$PtCl_2 . 4C_5H_5N$ mit einer gesättigten Thioharnstofflösung und lässt das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen. Das Pyridinsalz geht allmählich in ein weisses Krystallpulver über, das man zur Reinigung in Wasser löst und aus der Lösung durch Salzsäure fällt. Die gemischte Verbindung

$$PtCl_2 . 2C_5H_5N . 2CSN_2H_4$$

bildet farblose, mikroskopische Prismen, welche sich bei Zimmertemperatur in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösen.[3])

1. 0,3285 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1104 Grm. Pt.
2. 0,3505 Grm. gaben nach Volhard 0,04303 Grm. Cl.
3. 0,3576 Grm. gaben 0,1200 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_2 . 2C_5H_5N . CSN_2H_4$:	1.	2.	3.
Pt	33,86	33,61	—	33,56 %
Cl	12,33	—	12,27 %	— .

Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether in Form eines schneeweissen Krystallpulvers gefällt. Die wässrige Lösung spaltet beim Erwärmen partiell Pyridin ab.

Es ist bemerkenswerth, dass die isomeren α-Verbindungen, das Platosemidiaminchlorid α-$PtCl_2 . 2NH_3$ von Peyrone und das Platosemidipyridinchlorid α-$PtCl_2 . 2C_5H_5N$, scheinbar nicht im Stande sind, gemischte Salze zu bilden, wenigstens nicht unter denselben Bedingungen, wie die β-Verbindungen.

Das Peyrone'sche Salz und das Platosemidipyridinchlorid lösen sich leicht beim Erwärmen mit Thioharnstoff. Hierbei

---

[1]) Hedin, Om pyridinens platinabaser, Lund 1886, S. 14.

[2]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **33**, 505 (1886).

[3]) Dieselbe Zusammensetzung $PtCl_2 . 2C_5H_5N . 2CSN_2H_4$ hat eine Verbindung, die in Form eines weissen Krystallpulvers erhalten wird, wenn man das gelbrothe Salz, $PtCl_2 . 2CSN_2H_4$, längere Zeit mit Pyridin stehen lässt. (Gefunden 33,77 % Pt, berechnet 33,86 % Pt.)

wird Ammoniak, resp. Pyridin abgespalten, und es entstehen gelbe Lösungen, aus welchen durch Salzsäure das Salz $PtCl_2.4U$ in gelben Nädelchen gefällt wird (erkennbar durch sein Verhalten gegen H_2SO_4 und Na_2PtCl_6). Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird dasselbe Resultat erhalten.

Ebenso wenig gelang es mir, vom Platoäthylendiaminchlorid, ($PtCl_2.C_2H_4(N_2H_4)$ ausgehend, das nach Jörgensen[1]) unzweifelhaft eine α-Verbindung ist, ein gemischtes Salz zu erhalten. Beim Erwärmen des Chlorids mit Thioharnstoff wird Aethylendiamin abgespalten, und es entsteht das gelbe Salz $PtCl_2.4U$.

Es kann daher in einzelnen Fällen die Fähigkeit, Salze von der allgemeinen Formel $PtX_2.2U.2A$(worin $A=NH_3$ nA ist) zu bilden, als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der isomeren Salz $PtX_2.2A$ dienen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der wässrigen Lösungen der gemischten Thioharnstoffsalze gegen Ammoniak und fixe Alkalien. Mit Ammoniak liefert

$$PtCl_2.2NH_3.2CSN_2H_4$$

keinen Niederschlag, während $PtCl_2.2C_5H_5N.2CSN_2H_4$ hierbei die freie Base in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlags giebt; aus verdünnter Lösung scheidet sich dieselbe erst nach einiger Zeit aus.

Mit Kalilauge liefern sowohl das Ammoniumsalz, als auch das Pyridinsalz sofort krystallinische Niederschläge. Diese Niederschläge sind chlorfrei, ziemlich schwer löslich in Wasser und behalten nach anhaltendem Auswaschen mit Wasser und Alkohol die Fähigkeit rothes Lackmuspapier zu bläuen. Frisch gefällt sind sie in Salzsäure löslich, unter Bildung der entsprechenden Chloride, beim Stehen jedoch und besonders beim Erwärmen zersetzen sie sich unter Bildung von bräunlichgelben, amorphen Körpern.

Die erwähnten Reactionen sind deshalb merkwürdig, weil sie die verhältnissmässig geringe Energie der complexen Thioharnstoffbasen beweisen.

Wie bekannt, besitzen die basischen Hydrate, welche den

---

[1]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **39**, 1 (1889); **41**, 435 (1890).

gemischten Ammoniumverbindungen der höheren Typen entsprechen, wie

$Pt(OH)_2 . 4NH_3$ (Reiset[1]),
$Pd(OH)_2 . 4NH_3$ (Müller[2]),
$Co(OH)_3 . 6NH_3$ (Gibbs u. Genth[3]),
$Co(OH)_3 . 5NH_3$ (Claudet, Frémy[4]),
$RhCl(OH)_2 . 5NH_3$ (Jörgensen[5]),
$Ru(OH)_2 . 4NH_3$ (Claus[6]),

die Eigenschaften sehr starker Basen, die völlig denen der Alkalihydrate entsprechen.

Die einfachen und gemischten Thioharnstoffbasen sind Vertreter einer zweiten, sehr umfangreichen, jedoch noch wenig studirten Gruppe von complexen Verbindungen mit schwächer ausgesprochenen basischen Eigenschaften. Diese Verbindungen enthalten Thioharnstoff (oder andere Thioamide), Hydroxylamin und andere Körper von schwach basischem Charakter; zur Zahl der letzteren muss man auch Wasser rechnen. Da viele Hydrate der Metallsalze, $MX_m . nH_2O$, die typische Structur der Ammoniummetallverbindungen besitzen, so müssen augenscheinlich die ihnen entsprechenden basischen Hydrate der Metalloxyde sich unmittelbar an die erwähnte Gruppe anschliessen. Dieser Umstand macht uns klar, warum die Basen, welche den complexen Salzen:

$PtX_2 . 4CSN_2H_4$,
$PtX_2 . 4NH_3O$[7]),
$PtX_2 . 2NH_3O$[8]),
$PtX_2 . 2CSN_2H_4 . 2NH_3$,
$PtX_2 . 2CSN_2H_4 . 2C_5H_5N$,
$PtX_2 . 2NH_3 . 2NH_3O$[9]),

zu Grunde liegen, in vieler Beziehung eine auffallende Aehnlichkeit mit den Oxyden der Metalle der Magnesium- und

[1]) Reiset, Ann. chim. [3] **11**, 417.
[2]) Müller, Ann. Chem. **86**, 341.
[3]) Gibbs u. Genth, Amer. Journ. [2] **23**, 325; JB. 1857, 239.
[4]) Claudet, Phil. Mag. [4] **2**, 253.
[5]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **27**, 450.
[6]) Claus, Bull. de l'Acad. d. Sciences d. St. Pétersb. **1**, 123; **4**, 462.
[7]) H. Alexander, Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsb. 1887, S. 41; Ann. Chem. **246**, 259.
[8]) H. Alexander, a. a. O. S. 38; F. Hoffmann, Hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsb. 1889, S. 57.
[9]) H. Alexander, a a. O. S. 25—27.

Aluminiumgruppe und auch der schweren Metalle besitzen. So werden z. B. die wässrigen Lösungen der genannten complexen Salze durch fixe und kohlensaure Alkalien, zum Theil auch durch Ammoniak, gefällt; ihre schwefelsauren, oxalsauren, phosphorsauren Salze sind in Wasser schwer löslich. Ferner ist auch die Bildung von basischen Salzen sehr charakteristisch für diese Körperklasse.

Die Fähigkeit, mit ätzenden Alkalien in Wasser schwer lösliche Niederschläge zu liefern, ist nach Alexander unvereinbar mit den Eigenschaften quartärer Ammoniumverbindungen, zu welchen wir die Derivate der stickstoffhaltigen complexen Basen zählen müssen. Diese Schlussfolgerung ist jedoch eine unberechtigte, da wir jetzt unter den Kohlenstoffverbindungen unzweifelhaft quartäre stickstoffhaltige Basen kennen, die aus ihren Lösungen durch Alkalien gefällt werden; zur Zahl dieser Basen gehören nach den Beobachtungen von Bamberger[1]) und Decker[2]) Ammoniumhydrate der Chinolin- und Pyridinreihe.

Quantitative Bestimmungen (z. B. die Messung der elektrischen Leitfähigkeit) sind in diesem Gebiete noch nicht vorgenommen worden, doch weisen viele Anzeichen rein chemischen Charakters darauf hin, dass die Energie einer complexen Base $M(OH)_m . nA$ abnimmt mit abnehmender Energie und Zahl der in den Complex eintretenden basischen Gruppen (nA).

Zur anschaulichen Bestätigung des Gesagten diene uns der Vergleich der Ammoniakverbindungen mit den entsprechenden Pyridinverbindungen. Die basischen Eigenschaften des Pyridins sind sehr schwach, dasselbe besitzt nicht einmal alkalische Reaction. Nach den Untersuchungen von Gross[3]) ist die Constante des Pyridins 44 Mal kleiner als die Constante des Ammoniaks. In Uebereinstimmung damit ist das Platosaminhydrat β - $Pt(OH)_2 . 2 NH_3$[4]) eine verhältnissmässig

---

[1]) Bamberger, Ann. Chem. **257**, 1.

[2]) Decker, dies. Journ. [2] **45**, 198.

[3]) H. Gross, Ueber die Affinitätsgrössen einiger Stickstoffbasen. Dissert. Tübingen 1891, S. 38. Vergl. Ann. Chem. **260**, 269. Gross setzt die Constante des Anilins = 1 und erhält dann für Pyridin K = 1,181 und für Ammoniak K = 52,13.

[4]) Odling, Ber. **3**, 685.

starke Base, während die entsprechende Pyridinverbindung β-$Pt(OH)_2 . 2C_5H_5N + 10H_2O$ [1]) in Wasser zwar löslich ist, aber sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, und auf Lackmus nicht reagirt.[2]) Ebenso muss man die gemischte Thioharnstoff-Pyridinbase, welche dem Salz $PtCl_2 . 2C_5H_5N . 2CSN_2H_4$ entspricht, für schwächer, als die entsprechende Ammoniakverbindung halten, da erstere durch Ammoniak gefällt wird, letztere jedoch nicht.

Bei Vermehrung der Pyridingruppen wird jedoch nach den Beobachtungen von Hedin[3]) die stark alkalisch reagirende Base $Pt(OH)_2 . 4C_5H_5N$ erhalten.

Die chemische Energie einer complexen Base kann auch vermindert werden durch Eintritt von Säuregruppen in das Molekül der Base. Die wichtigsten Verbindungen dieser Art sind von Gerdes[4]) und Drechsel erhalten worden bei der Elektrolyse der Lösungen von kohlensaurem und carbaminsaurem Ammoniak mittelst Wechselströmen, unter Anwendung von Platinelektroden. Die von den genannten Forschern erhaltenen Körper gehören zum Typus $PtX_4 . 6NH_3$.

Ungeachtet dessen, dass diese Salze eine grössere Anzahl von Ammoniakmolekülen enthalten, als die Salze der ersten Base von Reiset, $PtX_2 . 4NH_3$, werden ihre Eigenschaften durch den Eintritt von zwei Säuregruppen bedeutend verändert. So sind z. B. die salzsauren und salpetersauren Salze in Wasser leicht löslich; die freie Base, die durch Zersetzung des Sulfats mit Baryt gewonnen wird, reagirt zwar alkalisch, ist jedoch in Wasser schwer löslich. Kohlensaures und phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gyps, Kaliumoxalat, Kieselfluorwasserstoffsäure erzugen in der wässrigen Lösung Niederschläge der entsprechenden Salze. Drechsel[5]) sieht in diesem Verhalten

---

[1]) Hedin, Om pyridinens platinabaser, S. 16—17.

[2]) Die Leichtlöslichkeit der basischen Hydrate des Platosamins und Platopyridins lässt vermuthen, dass diese Körper in Lösung die Elemente des Wassers aufnehmen und Verbindungen von höherem Typus bilden, analog den Roseosalzen des Kobalts und Chroms.

[3]) Hedin, a. a. O. S. 32.

[4]) Gerdes, dies. Journ. [2] 26, 257 (1882).

[5]) Drechsel, das. [2] 26, 277. Drechsel drückt die Hoffnung aus, dass in der Folge auch complexe Basen entdeckt würden, welche

ein Analogon des Verhaltens der Salze der alkalischen Erden, insbesondere des Baryts.

Ihrer Stärke nach erscheint die Base von Gerdes-Drechsel als Uebergangsglied zu der ersten Gruppe der Ammoniakverbindungen von höherem Typus, die stark basische Eigenschaften besitzen.

Nimmt man an, dass die Stärke einer complexen Base entsprechend der Verminderung der Zahl der vorhandenen Ammoniakmoleküle abnimmt, so ist zu erwarten, dass die Platinbasen, welche den Salzen $PtX_4.4NH_3$ von Gros und $PtX_4.2NH_3$ von Gerhardt entsprechen, noch schwächer, als die Verbindung von Gerdes-Drechsel sind. Die Base $Pt(OH)_4.4NH_3$ der Salze von Gros ist bisher noch unbekannt, das basische Hydrat $Pt(OH)_4.2NH_3$ ist jedoch von Gerhardt[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf eine siedende Lösung von salpetersaurem Hydroxyl-Platinamin $Pt(OH)_2(NO_3)_2.2NH_3$ als gelbes, in Wasser kaum lösliches Krystallpulver erhalten worden. Diese Eigenschaften beweisen die geringe Stärke der Base von Gerhardt und widersprechen der bisherigen Annahme, dass die Energie der Ammonium-Metallbasen eine grössere ist, als die des Ammoniaks.[2]) Diese Annahme ist gerechtfertigt, soweit es sich um Ammoniumverbindungen vom höhern Typus handelt; bei den Basen jedoch, die zum niedern Typus gehören und solche Bestandtheile, wie Hydroxylamin, Thioamide u. s. w. enthalten, beobachten wir alle Stufen des Uebergangs zu den Hydroxyden der Metalle, welche am wenigsten ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen. Wie bekannt, werden die Hydroxyde des Eisens, Aluminiums u. s. w. aus den entsprechenden Salzen nicht nur durch Ammoniak, sondern sogar schon durch Wasser verdrängt. (Fortsetzung folgt.)

---

entsprechend der Thonerde Alaune zu bilden im Stande sind u. s. w. Die Eigenschaften der Thioharnstoffsalze und anderer complexer Salze rechtfertigen zum Theil diese Annahme.

[1]) Gerhardt, Compt. rend. 1850, S. 273; Ann. Chem. **76**, 311. Wahrscheinlich gehört das von Kane durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinjodid oder Kaliumplatinjodid erhaltene rothe Pulver

$$PtJ_2(OH)_2.2NH_3$$

zu den Basen von demselben Typus (siehe Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, **3**, S. 1108).

[2]) H. Schiff, Ann. Chem. **123**, 3; Jörgensen, dies. Journ. [2] **25**, 421.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

23. Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung;

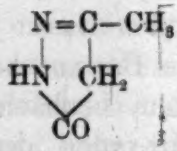
von

Th. Curtius.

I. Abhandlung.

Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige β- und γ-Ketosäureester.

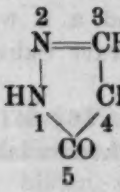
Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketosäureester habe ich alsbald nach der Entdeckung der Diammoniumsalze aufgenommen. Den nächstliegenden Versuch bildete die Uebertragung der Knorr'schen Acetessigester-Phenylhydrazincondensation auf das nicht substituirte Hydrazin, welche ich zuerst mit R. Jay ausführte. Es entstand das der von Knorr erhaltenen Verbindung ganz analoge (3)-Methylpyrazolon,



welches seiner Zeit beschrieben wurde.[2])

---

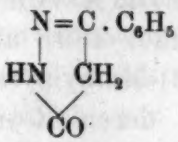
[1]) In den nachstehenden Zeilen lege ich, ohne mich auf theoretische Auseinandersetzungen einzulassen, der Einfachheit halber nur die Formel



den Pyrazolonderivaten zu Grunde, obwohl manche derselben zweckmässiger in anderer Weise gedeutet werden können. Ein absoluter Beweis für die Constitution der Pyrazolonderivate lässt sich meines Erachtens überhaupt nicht führen.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 51.

K. Thun und ich haben gleich darauf aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat das analoge (3)-Phenylpyrazolon,



dargestellt.[1])

Die Eigenschaften dieser beiden Pyrazolone habe ich weiterhin an einigen Derivaten näher studirt und namentlich die Wirkung des (3)-Methylpyrazolons auf den thierischen Organismus feststellen lassen, wobei sich die überraschende Thatsache ergab, dass auch den nicht am Stickstoff substituirten Pyrazolonen fieberwidrige Eigenschaften in reichem Maasse zukommen.

Um eine Uebersicht über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketosäuren zu erhalten, wurde zunächst eine Reihe der letzteren zur Untersuchung gebracht.[2]) Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Ketosäuren (Brenztraubenester und Benzoylameisenester), bei welcher Reaction der Ketosauerstoff einfach durch die Hydrazigruppe $(NH.NH)''$ ersetzt wird, ist bereits ausführlicher beschrieben worden.[3]) Ferner habe ich den Einfluss des Hydrazinhydrates auf Acetylbernsteinester, Diacetylbernsteinester, Acetylpropionester, β-Benzoylpropionester und Benzoylisobernsteinester untersucht.

Bei diesen Arbeiten hatte ich mich vor allem der hingebenden Unterstützung meines damaligen Assisten, des Herrn Dr. Hans Lang zu erfreuen, für welche ich demselben auch hier meinen herzlichen Dank ausspreche.

Weiter hat mir Herr Dr. Th. Kroeber bei der Untersuchung der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinester in liebenswürdigster Weise Hülfe geleistet. Endlich hat Herr Dr. R. Jay noch im hiesigen Institut zu medicinischen Zwecken eine grössere Menge (3,4)-Methylpyrazolon aus (3)-Methylpyrazolon, nebst dessen Acetylprodukten dargestellt.

---

[1]) K. Thun, Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketokörper. Dissertation, Erlangen 1890 (bei Fr. Junge); dies. Journ. [2] **39**, 153.

[2]) Ber. **26**, 408.

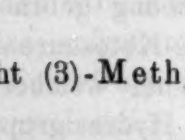
[3]) Dies. Journ. **44**, 556 u. ff.

Die letzteren Körper sind in diesen Zeilen nicht erwähnt, da dieselben anderen Ortes genau beschrieben worden sind.

Gleichzeitig hat Herr Dr. R. von Rothenburg auf meine Veranlassung vom December 1891 an unter meiner Leitung das (3)-Phenyl- und das (3)-Methylpyrazolon einer eingehenden Bearbeitung unterzogen, deren Resultate er nebst einigen weiteren Beobachtungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Benzoylpropionester in seiner Dissertation niederlegte.[1])

In den nachstehenden Zeilen finden sich nur die bisher noch nicht mitgetheilten älteren Resultate meiner Arbeiten bis zum Beginn der Untersuchungen von Rothenburg's verzeichnet.

I. Hydrazinhydrat und Acetessigester.

Es entsteht (3)-Methylpyrazolon,  , dessen Darstellung und Eigenschaften bereits von Curtius und Jay beschrieben sind.[2])

Salze des (3)-Methylpyrazolons.

Methylpyrazolon verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu wenig beständigen Salzen.

Salzsaures (3)-Methylpyrazolon wird durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von (3)-Methylpyrazolon mit Salzsäure gewonnen. Der Rückstand wird mit verdünntem Alkohol aufgenommen, und durch Aether das Salz als gelbliches Oel gefällt, welches im Vacuum nach längerem Stehen in strahligen Büscheln krystallisirt. Es ist ausserordentlich hygroskopisch.

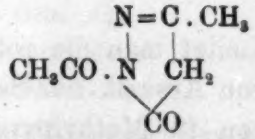
Ammoniumverbindung des (3)-Methylpyrazolons. (3)-Methylpyrazolon löst sich ziemlich leicht in verdünntem wässrigem Ammoniak auf. Verdunstet man diese Lösung im

---

[1]) R von Rothenburg, „Ueber (3)-Phenylpyrazolon", Dissert., Kiel 1892. (Druck von Schmidt u. Klaunig.)

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 153; das. S. 120 u. ff.

Vacuum, so krystallisirt eine Ammoniumverbindung, welche aber schon freies (3)-Methylpyrazolon beigemischt enthält. Durch Kochen mit Wasser wird alles Ammoniak ausgetrieben. Das Salz scheint nur in verdünnter wässriger Lösung beständig zu sein. Letztere giebt auf Zusatz von Silbernitrat sehr beständige, weisse Niederschläge von Silbersalzen, welche in kochendem Wasser ganz unlöslich sind. Die Analyse dieser Salze ergab keine constante Zusammensetzung. Wahrscheinlich treten zwei Atome Silber in das Molekül der Verbindung ein. Auch mit Quecksilber-, Blei-, Mangan- und Kupfersalzen gewinnt man aus der ammoniakalischen Lösung des (3)-Methylpyrazolons schwer lösliche Niederschläge.

(1)-Acetyl-(3)-Methylpyrazolon,  ,

entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf (3)-Methylpyrazolon. Es konnte bisher nur ein Acetyl in die Verbindung eingeführt werden.

40 Grm. Methylpyrazolon lösen sich in 60 Grm. Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung zum grössten Theil freiwillig auf. Die Reaction wird auf dem Wasserbade fortgeführt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei, welchen man auf dem Thonteller absaugt und aus Wasser oder verdünntem Alkohol, unter möglichster Vermeidung überflüssigen Kochens in diesen Lösungsmitteln, umkrystallisirt.

0,1143 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2165 Grm. CO_2 und 0,0540 Grm. H_2O.

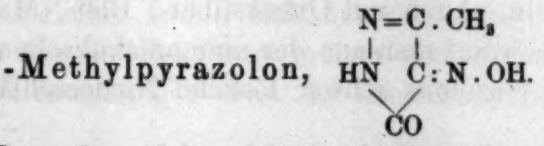
0,1702 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 757 Mm. 29,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_8N_2O_2$:		Gefunden:
C_6	72	51,43 %	51,66 % C
H_8	8	5,71 „	5,16 „ H
N_2	28	20,00 „	20,70 „ N.

(1)-Acetyl-(3)-Methylpyrazolon krystallisirt aus siedendem, sehr verdünntem Alkohol in langen, haarförmigen, farblosen Nadeln, welche bei 140° schmelzen. Die Substanz ist in Aether und Benzol unlöslich; von Alkohol und Wasser wird in der

Kälte nur wenig, in der Hitze mehr aufgenommen. Durch beide Lösungsmittel wird die Substanz beim Kochen, unter Abspaltung von Essigsäure, resp. Essigester, ziemlich schnell zersetzt.

(1)-Acetyl-(3)-Methylpyrazolon verhält sich wie eine schwache Säure. Die kalte, wässrige Lösung giebt auf Zusatz von wenig Ammoniak und Silbernitrat ein farbloses Silbersalz, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt worden ist.

(4)-Isonitroso-(3)-Methylpyrazolon, 

Leitet man die rothen Dämpfe, welche sich durch Einwirkung von Arsenik auf Salpetersäure bilden, in eine wässrige Lösung von (3)-Methylpyrazolon, so scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter, krystallinischer Körper aus, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung gewinnt man durch Einwirkung von einem Molekül Natriumnitrit auf die essigsaure Lösung des Pyrazolons.

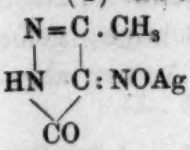
Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes zeigt, dass der Körper aus Methylpyrazolon durch Eintritt von NO an Stelle eines Wasserstoffatoms entstanden ist. Derselbe ist wahrscheinlich als Isonitrosoverbindung aufzufassen, indem im Methylen des Pyrazolons die beiden Wasserstoffatome durch die Gruppe (N.OH)″ ersetzt werden.

0,0871 Grm. gaben bei 12,5° und 760 Mm. 24,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_4H_5N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	33,07 N	33,32 % N.

(4)-Isonitroso-(3)-Methylpyrazolon krystallisirt aus Wasser in gelben, seideglänzenden Nadeln, welche bei 194° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Der Körper verhält sich wie eine starke Säure. Seine wässrige Lösung wird sowohl durch Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, als auch durch Silbernitrat unmittelbar gefällt. Diese Salze zeigen gelbe bis rothe Färbung. Das Silbersalz wurde in grösseren Mengen dargestellt.

(4)-Isonitroso-(3)-Methylpyrazolonsilber



, wird am einfachsten erhalten, wenn man die verdünnten, wässrigen Lösungen von (3)-Methylpyrazolon und Natriumnitrit in äquimolekularen Mengen vermischt, mit wenig Essigsäure in der Kälte ansäuert und die alsbald tiefgelb gewordene Flüssigkeit mit Silberlösung versetzt. Es fällt ein dunkelrothes Silbersalz in beträchtlichen Mengen aus, welches abgesaugt und wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen, schliesslich bei 100° getrocknet wird.

0,2456 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1139 Grm. Ag.

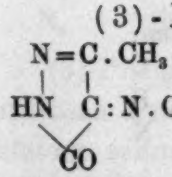
	Berechnet für $C_4H_4N_3O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	46,00 Ag	46,37 % Ag.

Isonitrosopyrazolonsilber krystallisirt aus heissem Eisessig in winzigen, dunkelrothen Nädelchen, welche über 130° sich zu zersetzen beginnen. Durch rasches, stärkeres Erhitzen verpuffen dieselben lebhaft unter Blausäureentwicklung. Das Salz ist in heissem Wasser und in Alkohol ganz unlöslich.

Reduction des Isonitrosomethylpyrazolons.

Die Lösung in Eisessig wird mit Zinkstaub versetzt, worauf Entfärbung ohne Erwärmung eintritt. Die abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich an der Luft rasch wieder gelb. Versetzt man dieselbe sofort mit Natronlauge, so nimmt sie eine violette Färbung an. Aus dieser Lösung konnte das erwartete (4)-Amido-(3)-Methylpyrazolon bisher nicht erhalten werden.

(3)-Methylpyrazolon-(4)-Isonitrosoäthylester,

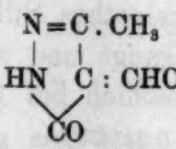


. Jodäthyl wirkt auf das bei 115°—120° sorgfältigst getrocknete Silbersalz mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Man verdünnt das Jodid zweckmässig stark mit trocknem Aether. Die ätherische Lösung färbt sich hierbei tief dunkelgelb. Der jodsilberhaltige Rückstand wurde wiederholt mit Aether ausgekocht, und die Filtrate gemeinsam verdunstet. Es hinterblieb ein dunkelgelber Syrup, welcher nur

schwierig zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Nach einigen Tagen schieden sich in demselben prächtige, gelbe Nädelchen aus, welche mechanisch isolirt, mit Aether abgespült und getrocknet wurden.

0,3882 Grm. gaben, mit CnO verbrannt, bei 18° und 753 Mm. 90,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_9N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	27,10 N	26,66 % N.

(4)-Benzal-(3)-Methylpyrazolon,  .

Erhitzt man (3)-Methylpyrazolon mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd, so löst sich der Körper in der Flüssigkeit mit dunkelrothgelber Farbe auf, während gleichzeitig Wasserdampf entweicht. Durch kurzes Erhitzen auf 150°—170° wird die Reaction zu Ende geführt. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer scheinbar amorphen Masse. Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol geht dieselbe ziemlich schwierig, aber vollständig in Lösung. Der neue Körper scheidet sich aus dem erkaltenden Lösungsmittel als ziegelrothes, mikrokrystallines, überaus feinvertheiltes Pulver ab.

Die Analyse ergab, dass der Körper durch Condensation äquimolekularer Mengen beider Componenten unter Abspaltung von einem Molekül Wasser entstanden ist.

0,1106 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2860 Grm. CO_2 und 0,0579 Grm. H_2O.

0,1989 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20,5° und 761,5 Mm. 24,8 Ccm. N.

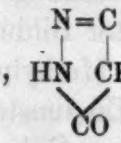
	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_{10}	120	70,96 C	70,52 % C
H_{10}	10	5,39 H	5,81 „ H
N_2	28	15,05 N	14,32 „ N.

(4)-Benzal-(3)-Methylpyrazolon schmilzt bei 204°. Es ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol recht schwer löslich; durch Aether oder Benzol wird auch beim Kochen nur wenig von der Substanz aufgenommen.

Dieser Körper bildet sich nur durch directes Erhitzen von Methylpyrazolon und Benzaldehyd. Die Condensation gelingt

nicht in wässriger Lösung, auch nicht, wenn man etwas Alkali, oder Säuren hinzufügt.

II. Hydrazinhydrat und Benzoylessigester.

(3)-Phenylpyrazolon[1]),  . Dieser Körper entsteht ganz analog der eben beschriebenen Methylverbindung, wenn man Hydrazinhydrat auf Benzoylessigester einwirken lässt. Die Mischung erhitzt sich stark unter Wasser- und Alkoholabspaltung. Die bei der Reaction entstandenen Dämpfe verbrennen mit blauer Flamme.

Darstellung.[1]) 50 Grm. Benzoylessigester werden in 150 Grm. Alkohol aufgelöst und 13 Grm. Hydrazinhydrat zugegeben. Die Reaction wird durch schwaches Erwärmen eingeleitet, worauf dieselbe unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit spontan in wenig Augenblicken beendet ist. Fast die berechnete Menge (3)-Phenylpyrazolon scheidet sich nach dem Erkalten als weisse Krystallmasse aus. Das Produkt ist nach dem Absaugen und Auswaschen rein. Aus den Filtraten erhält man durch Eindampfen noch 3—4 Grm. ebenfalls nahezu reiner Substanz.

0,1400 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3460 Grm. CO_2 und 0,0622 Grm. H_2O.

0,1055 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 748 Mm. 16,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:		Gefunden:
C_9	108	67,50 C	67,40 % C
H_8	8	5,00 H	4,93 „ H
N_2	28	17,50 N	17,66 „ N.

(3)-Phenylpyrazolon krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen Prismen, welche bei 236° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. In kaltem Alkohol, Aether oder Benzol ist es fast unlöslich. Von kochendem Wasser wird nur wenig, von siedendem Alkohol dagegen eine beträchtliche Menge aufgenommen. Durch heisse Säuren oder Alkalien wird aus der Verbindung kein Hydrazin abgespalten.

[1]) Vergl. Thun, „Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketokörper." Dissert. Erlangen 1890 bei Fr. Junge.

Salze des (3)-Phenylpyrazolons.

Gegen Säuren und Basen verhält sich Phenylpyrazolon ganz wie die Methylverbindung. In nicht zu verdünntem Ammoniak löst es sich unter Bildung eines unbeständigen Ammoniumsalzes schwerer wie Methylpyrazolon auf. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Eindunsten im Vacuum vollständig. Die wässrige Salzlösung gab mit Silber-, Quecksilber-, Blei-, Mangan-, Kupfer- und Nickelsalzen sehr schwer lösliche Fällungen. Phenylpyrazolonsilber verhält sich ganz wie das Methylpyrazolonsilbersalz. Die Analyse ergab keine constante Zusammensetzung. Vielleicht treten auch hier zwei Atome Silber in das Molekül ein.

Salzsaures (3)-Phenylpyrazolon, $C_6H_5.C_3N_2H_3O.HCl$, entsteht, wenn man die Verbindung mit mässig conc. Salzsäure kocht. Das Salz scheidet sich nach dem Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Beim Trocknen an der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und zerfallen unter Abgabe von Salzsäure zu einem weissen Pulver, welches aus (3)-Phenylpyrazolon besteht. Auch durch Kochen mit Wasser wird Salzsäure abgespalten. In mässig conc. Salzsäure ist die Verbindung dagegen haltbar.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Produktes zeigte, dass das Salz bereits Säure verloren hatte.

0,2820 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1895 Grm. AgCl; entsprechend 0,04688 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_9H_9N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	18,06 Cl	16,62 % Cl.

(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon, $CH_3CO.N\overset{N=C.C_6H_5}{\underset{CO}{\diagdown\!\diagup}}CH_2$.

Dieser Körper wird ganz analog der entsprechenden Methylverbindung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten. Das abgesaugte Produkt wird aus heissem Alkohol schnell umkrystallisirt.

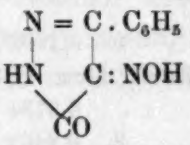
0,2642 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6371 Grm. CO_2 und 0,1197 Grm. H_2O.

0,1942 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 756 Mm. 23,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{11}	132	65,39 C	65,77 % C
H_{10}	10	4,95 H	5,03 „ H
N_2	28	13,86 N	14,16 „ N.

(1)-Acetyl-(3)-phenylpyrazolon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, farblosen Prismen, welche bei 121° schmelzen. In kaltem Alkohol und Wasser ist es nur wenig löslich, ebenso in Aether oder Benzol. Die Lösungen werden durch Kochen allmählich unter Abspaltung von Essigsäure, resp. Essigester zersetzt.

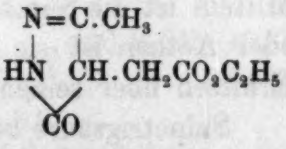
Die wässrige Lösung der Acetylverbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat wie Acetylmethylpyrazolon eine weisse Fällung.

(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon, 

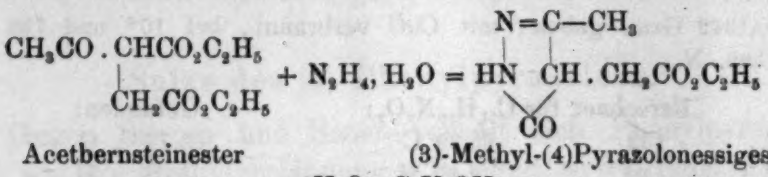
Löst man (3)-Phenylpyrazolon in Alkohol auf und leitet Salpetrigsäuredämpfe ein, so entsteht ein röthlicher Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser lange, feine, gelbe Nadeln bildet, und nach Analogie des oben beschriebenen (4)-Isonitroso-(3)-methylpyrazolons zweifellos die entsprechende Isonitrosophenylverbindung repräsentirt.

Die wässrige Lösung dieses Körpers giebt auf Zusatz von Silbernitrat ebenfalls ein unlösliches Silbersalz von gelber Farbe.

III. Acetylbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat.

(3)-Methyl-(4)-Pyrazolonessigester, 

Auf Acetbernsteinsäureester wirkt Hydrazinhydrat sofort unter Abspaltung von Wasser und Alkohol ein. Die Reaction vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Acetbernsteinester (3)-Methyl-(4)Pyrazolonessigester.

$+2H_2O+C_2H_5OH.$

Der entstehende Körper ist als (3)-Methyl-(4)-Pyrazolonessigester zu betrachten.

15 Grm. Acetobernsteinsäureäthylester wurden mit etwa der gleichen Menge absoluten Alkohols verdünnt und 3,5 Grm. Hydrazinhydrat zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich spontan; auf dem Wasserbade wird die Reaction unter Zusatz von einigen weiteren Tropfen Hydrazinhydrat rasch beendet. Nach dem Erkalten krystallisirt das Produkt in silberglänzenden Blättern aus. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol.

1. 0,1402 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2692 Grm. CO_2 und 0,0897 Grm. H_2O.

0,3784 Grm. gaben bei 12° und 755 Mm. 50,8 Ccm. N.

2. 0,2962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5725 Grm. CO_2 und 0,1761 Grm. H_2O.

0,2192 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 769 Mm. 28 Ccm. N.

3. 0,2588 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4922 Grm. CO_2.

		Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:		
				1.	2.	3.
C_8	96	52,17 C		52,36 C	52,71 C	51,87 C
H_{12}	12	6,52 H		7,11 H	6,66 H	—
N_2	28	15,22 N		15,76 N	15,39 N	—.

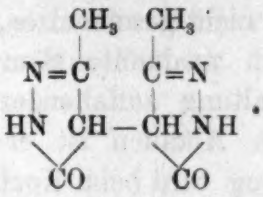
(3)-Methyl-(4)-Pyrazolonessigäthylester krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättern, aus Wasser in grossen, farblosen Tafeln, welche bei 166° unzersetzt schmelzen. In beiden Mitteln ist die Substanz in der Hitze leicht löslich. In Benzol oder Aether ist sie schwer löslich. Der Körper giebt durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt kein Wasser ab.

Salpetrigsäure bewirkt, in die wässrige Lösung eingeleitet, die Fällung einer gelben Nitrosoverbindung.

Weitere Derivate dieses Körpers sind noch nicht dargestellt worden.

IV. Hydrazinhydrat und Diacetbernsteinsäureester.

(4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon,



Hydrazinhydrat wirkt auf Diacetbernsteinsäureester ausserordentlich verschieden ein, je nachdem man 1 Mol. oder 2 Mol. mit der Verbindung reagiren lässt.

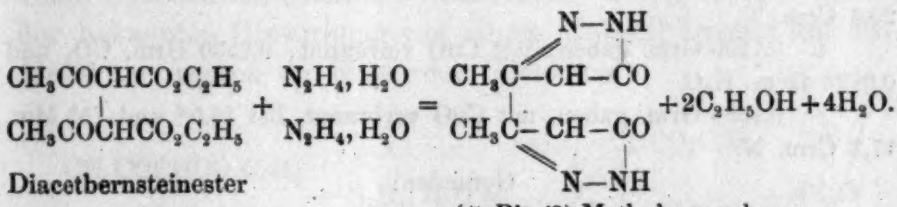
Löst man 1 Mol. Diacetbernsteinsäureäthylester in etwa der zehnfachen Menge Alkohol auf und giebt 2 Mol. Hydrazinhydrat zu, so beginnt nach wenigen Minuten das Gemisch sich von selbst zu erwärmen. Alsbald scheiden sich reichliche Mengen eines in fast allen Mitteln schwer löslichen Krystallpulvers ab. Der Körper kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_4H_5N_2O$, eine Formel, welche also wenigstens verdoppelt werden muss.

0,1576 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2844 Grm. CO_2 und 0,0781 Grm. H_2O.

0,1030 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 747,5 Mm. Dr. 25,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
C_8	96	49,48 C	49,24 % C
H_{10}	10	5,15 H	5,50 „ H
N_4	56	28,86 N	28,34 „ N.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester verläuft also hier in der erwarteten Weise, analog der Einwirkung von Diamid auf Acetobernsteinsäureester und vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:



Diacetbernsteinester — (4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon.

Der Körper kann als (4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon betrachtet werden.

(4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in winzigen, schneeweissen Täfelchen. Es ist bei 274° noch nicht geschmolzen, beginnt sich aber bei 250° zu bräunen. Durch verdünnte Säuren wird der Körper unter Hydrazinabspaltung auffallender Weise schon beim Kochen zersetzt; gegen Alkalien ist er aber sehr beständig. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wässriges Eisenchlorid löst die Krystalle violett auf.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des, wie beschrieben, entstandenen (4)-Bis-(3)-Methylpyrazolons scheiden sich in geringer Menge lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 68°—69° ab.

Diesen letzteren Körper, welcher bei der angegebenen Reaction nur in untergeordneter Menge entsteht, erhält man quantitativ, wenn ein Molekül Hydrazinhydrat auf ein Molekül Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung einwirkt. Giesst man die alkoholische Flüssigkeit nach einigem Stehen in viel Wasser, so scheidet sich die Substanz in herrlichen, langen Nadeln alsbald aus. Dieselben wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag in allen Fällen bei 68°—69°, auch nachdem die Substanz der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen worden war. Die Analyse 4 ist mit destillirter Substanz ausgeführt worden.

1. 0,1937 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4100 Grm. CO_2 und 0,1341 Grm. H_2O.

2. 0,2011 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4239 Grm. CO_2 und 0,1396 Grm. H_2O.

0,2093 Grm. gaben bei 764,5 Mm. und 21° 23,8 Ccm. N.

3. 0,1390 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2949 Grm. CO_2 und 0,0967 Grm. H_2O.

0,1891 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 755,5 Mm. 20,9 Ccm. N.

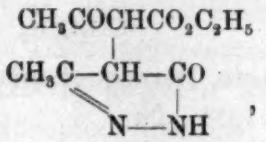
4. 0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2530 Grm. CO_2 und 0,0829 Grm. H_2O.

0,1589 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18,5° und 755 Mm. 17,3 Ccm. N.

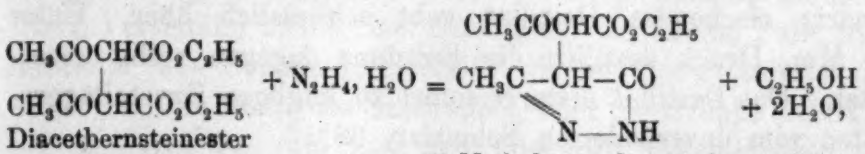
Gefunden:

1.	2.	3.	4.
57,72 C	57,49 C	57,50 C	57,85 % C
7,69 H	7,70 H	7,68 H	7,72 „ H
— N	12,79 N	12,55 N	12,65 „ N.

Aus diesen übereinstimmenden Analysen lässt sich leider keine genaue empirische Formel für die Verbindung berechnen. Letztere ist aber jedenfalls nicht der erwartete Körper, ein (3)-Methylpyrazolon-(4)-acetessigester, von der Formel:

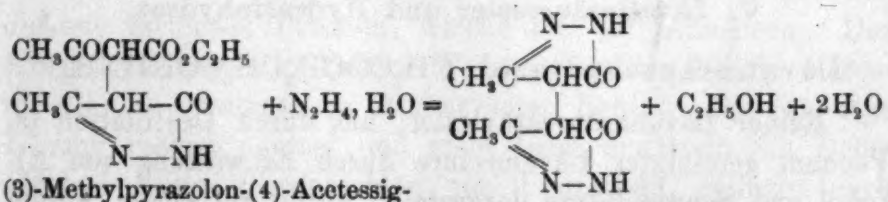


welcher analog der oben beschriebenen Einwirkung von zwei Mol. Hydrazinhydrat auf ein Mol. Diacetbernsteinsäureester im Sinne der Gleichung:



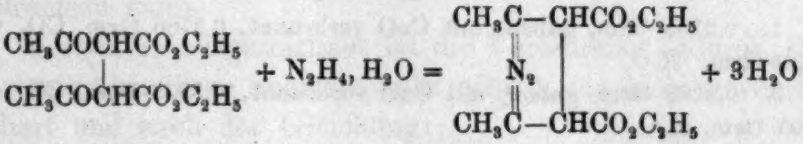
Diacetbernsteinester — (3)-Methylpyrazolon-(4)-Acetessigester

entstehen sollte. Die Analysen verneinen dieses. Ferner ist es unmöglich die Verbindung durch Kochen mit Hydrazinhydrat in das vorhin beschriebene (4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon überzuführen, wie man im Sinne der Gleichung:

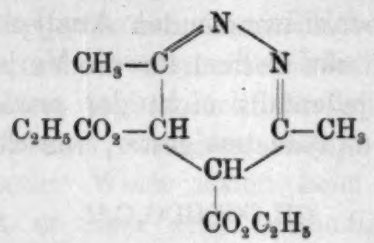


(3)-Methylpyrazolon-(4)-Acetessigester — (4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon

unbedingt hätte erwarten müssen, wenn die Substanz wirklich obige Constitution besässe. Vielleicht ist dieser Körper analog der bekannten Einwirkung von einem Molekül Diamid auf zwei Moleküle Aceton im Sinne der Gleichung:



entstanden, so dass seine Constitution durch die Formel:



ausgedrückt werden müsste. Berechnet auf dieselbe = $C_{12}H_{18}N_2O_4$ 56,7% C; 7,1% H; 11,0% N.

Erhitzt man die Verbindung bei gewöhnlichem Luftdruck über ihren Schmelzpunkt, so beginnt sie alsbald Kohlensäure, bei weiterem Erhitzen Stickstoff, gegen 300° endlich auch Ammoniak abzuspalten. Ein braungefärbtes, unangenehm modrig riechendes Destillat geht schliesslich über. Unter 35 Mm. Druck destillirt die Substanz dagegen völlig unzersetzt. Das Destillat erstarrt sofort zu kugligen Krystallaggregaten vom unveränderten Schmelzp. 68°.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, aber auch in Aether oder Benzol. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen kaum verändert. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Hydrazinsalz abgespalten. Silbernitrat erzeugt eine schmutzig gelbe Fällung.

V. Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat.

Lävulinsäurehydrazid, $CH_3COCH_2CH_2CONHNH_2$.

Reiner Lävulinsäureäthylester, aus durch Destillation im Vacuum gereinigter Lävulinsäure durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, wurde mit einem Volum Alkohol verdünnt und mit einem Molekül Hydrazinhydrat nach und nach versetzt. Die Reaction wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt. Nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen eines farblosen Körpers in glänzenden Blättern aus, die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,2185 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3786 Grm. CO_2 und 0,1590 Grm. H_2O.

2. 0,2296 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3893 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. H_2O.

0,1484 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13,5° und 754,5 Mm. 27,9 Ccm. N.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_5	60	46,16 C	47,23 C	46,24 % C
H_{10}	10	7,62 H	8,00 H	7,70 „ H
N_2	28	21,60 N	—	22,00 „ N.

Die Analyse ergiebt, dass der Körper dadurch zu Stande gekommen ist, dass im Lävulinsäureester an Stelle von Oxäthyl der Hydrazinrest $NHNH_2$ getreten ist. Der Körper würde demnach als β-Acetylpropionylhydrazid

$$CH_3COCH_2CH_2CONHNH_2$$

zu betrachten sein.

Andererseits konnte aber auch der Ketosauerstoff durch die Gruppe N_2H_2 ersetzt worden sein, während gleichzeitig der Ester durch Verseifung in die Säure überging. In diesem Falle träte entweder die Gruppe (NHNH)″, wie im Brenztraubensäureester[1]), an die Stelle des Sauerstoffs, oder die Gruppe $(NNH_2)''$.

Ersteres ist, wie aus den folgenden Eigenschaften der Substanz hervorgeht, nicht der Fall. Die Verbindung ist daher als Lävulinsäurehydrazid, $CH_3COCH_2CH_2CONHNH_2$, oder als Hydrazinlävulinsäure, $CH_3C(:NNH_2)CH_2CH_2COOH$, aufzufassen. Erstere Formel hat die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Lävulinsäurehydrazid krystallisirt aus Wasser in grossen, dicken, farblosen Prismen, welche bei 82° schmelzen. Der Körper ist schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, ebenso in Alkohol, weniger in Aether oder Benzol. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd keinen Niederschlag von Benzalazin, reducirt auch Quecksilberoxyd oder Fehling'sche Lösung, selbst bei schwachem Erwärmen nicht. Die Substanz ist Säure und Base, sie löst sich in Kalilauge, Ammoniak und Sodalösung, wie in verdünnter Säure leicht auf. Die kalten alkalischen, oder sauren Lösungen sind beständig, beim Erhitzen spalten sie aber Hydrazin ab, wie man durch Zusatz von Benzaldehyd leicht nachweisen kann.

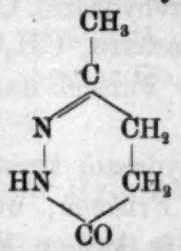
Besonders ausgezeichnet ist die Verbindung dadurch, dass sie wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, ein Molekül Wasser verliert und nach der Gleichung:

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 556 u. ff.

$$CH_3CO.CH_2CH_2CONHNH_2 = \begin{matrix} CH_3C-CH_2-CH_2CO \\ \| \qquad\qquad | \\ N\text{---------}NH \end{matrix} + H_2O$$

ein Anhydrid bildet, in welchem ringförmige Constitution anzunehmen ist. Schon im Exsiccator verliert das Hydrazid in einigen Wochen das Molekül Wasser vollständig, wie durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen wurde. In kochender Flüssigkeit (Wasser oder Sodalösung) ist die Verbindung sehr wahrscheinlich bereits in Form ihres Anhydrids enthalten, da diese Lösungen, wie beschrieben, keine reducirenden Eigenschaften zeigten und mit Benzaldehyd kein Condensationsprodukt gaben. Dass der Körper kein Hydrazimethylenderivat ist, geht daraus hervor, dass Quecksilberoxyd ihn in Benzollösung nicht in die Azoverbindung überführt. Man würde annehmen dürfen, dass der Wassergehalt der ursprünglich erhaltenen Substanz Krystallwasser sei, wenn letzteres sich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol entfernen liesse.

Hydrazinlävulinsäureanhydrid



= (3)-Methylpyridazinon[1]), , entsteht aus dem zunächst erhaltenen Hydrazid durch Erhitzen im Oelbad auf 120° in berechneter Menge.

0,2260 Grm. verloren durch Erhitzen auf 120° 0,0315 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	13,8	14,9 %.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 94° schmelzen. Der Körper destillirt bei gewöhnlichem Luftdruck vollkommen unzersetzt.

0,1484 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2908 Grm. CO_2 und 0,1113 Grm. H_2O.

0,0720 Grm. gaben bei 13° und 750 Mm. 15,3 Ccm. N.

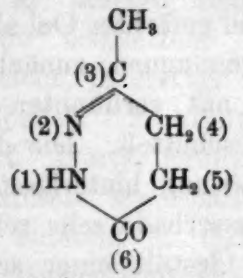
	Berechnet für $C_5H_6N_2O$:		Gefunden:
C_5	60	53,57 C	53,44 % C
H_6	8	7,10 H	7,50 „ H
N_2	28	25,00 N	24,77 „ N.

[1]) Bisher von mir (3)-Methylpyridazolon benannt. Vergl. Ber. 26, 408.

0,5453 Grm. im Exsiccator lange Zeit stehen gebliebenes Hydrazid gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 759 Mm. 118,3 Ccm. N.

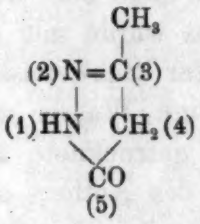
	Berechnet für $C_5H_8N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	25,00 N	24,80 % N.

Dieses Anhydrid des Lävulinsäurehydrazids erscheint als Homologes des (3)-Methylpyrazolons, dessen angenommene Constitution ihm völlig analog ist:



(3)-Methylpyridazinon

oder



(3)-Methylpyrazolon.

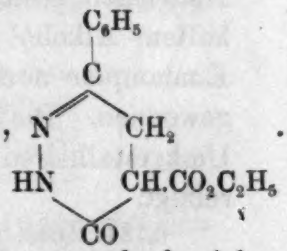
Die Verbindung mag daher (3)-Methylpyridazinon genannt werden. Derivate des (3)-Methylpyridazinons habe ich noch wenig untersuchen können.

Salpetrige Säure greift in wässriger Lösung Lävulinsäurehydrazid nicht an. Sobald man jedoch einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt, tritt, offenbar durch Wasserabspaltung die Bildung desselben Isonitrokörpers ein, welchen man ebenfalls durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässrige Lösung des (3)-Methylpyridazinons spontan ohne Zusatz von Schwefelsäure gewinnt.

Auffallend ist die Unbeständigkeit dieses sechsgliedrigen Pyridazinonringes gegenüber der ungemeinen Beständigkeit des Pyrazolonringes. (3)-Methylpyridazinon zerfällt schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Hydrazinsalzabspaltung.

VI. Hydrazinhydrat und β-Benzoylisobernsteinsäureester.

(3)-Phenylpyridazinon(5)-carbonester,

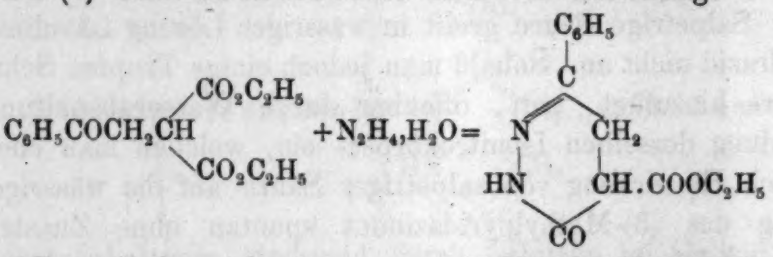


Eine grössere Menge β-Benzoylisobernsteinsäure verdanke ich

der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. C. Paal in Erlangen. Aus derselben wurde der Ester der Säure und die nachher weiter zu erwähnende β-Benzoylpropionsäure hergestellt.

β-Benzoylisobernsteinsäure wurde in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt. Trägt man die Lösung nach einigem Stehen in Wasser ein, so wird der Ester als mehr oder weniger dunkel gefärbtes Oel abgeschieden. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen, zunächst mit sehr verdünnter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Sodalösung, endlich mit Wasser wiederholt geschüttelt. Die durch Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade sehr reinen β-Benzoylisobernsteinsäureäthylester in Gestalt einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit.

Hydrazinhydrat wirkt auf die äquimolekulare Menge des so dargestellten Esters unter Bildung von (3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäureester nach der Gleichung:



β-Benzoylisobernsteinester — (3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonester

$$+ C_2H_5OH + 2H_2O$$

leicht ein.

Die Componenten werden unter guter Kühlung in wenig Alkohol zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb und scheidet das Pyridazinonderivat in Gestalt von grossen, kugligen Aggregaten aus, welche aus kleinen, nahezu farblosen Nädelchen bestehen. Die Masse wird abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus den Filtraten wird durch Eindampfen noch eine beträchtliche Menge derselben Substanz gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Körper gereinigt.

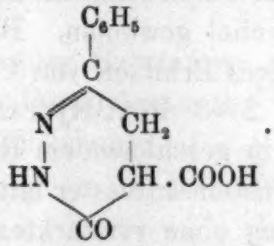
0,1262 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3390 Grm. CO_2 und 0,0764 Grm. H_2O.

0,1565 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 775,5 Mm. 15 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{13}	156	63,41 C	63,23 % C
H_{14}	14	5,69 H	5,81 „ H
N_2	28	11,38 N	11,61 „ N.

(3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäureäthylester krystallisirt in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, welche bei 156° schmelzen. In kaltem Alkohol ist er mässig, in heissem leicht, in Aether wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Fehling's Lösung wird beim Kochen nicht reducirt. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsalz abgespalten. Durch gelindes Erwärmen mit Alkalien entsteht das Salz der dem Ester entsprechenden Carbonsäure, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wird der Ester normal hydrazidirt.

(3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäure,



Der beschriebene Ester löst sich in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte leicht auf. Man lässt die Lösung bei gelinder Wärme 3—4 Stunden lang stehen, lässt erkalten und versetzt mit Salzsäure, worauf die Carbonsäure sich sofort abscheidet. Dieselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,1410 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3121 Grm. CO_2 und 0,0581 Grm. H_2O.

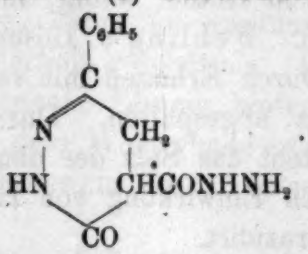
0,1464 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 769 Mm. 15,5 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{11}	132	60,58 C	60,36 % C
H_{10}	10	4,59 H	4,57 „ H
N_2	28	12,85 N	12,77 „ N.

(3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäure scheidet sich aus heissem Wasser als farbloses, krystallinisches Pulver aus,

welches aus kurzen, dicken, mikroskopischen Nadeln besteht. Die Säure schmilzt bei 116°—117°. Wenige Grade über dieser Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie weniger löslich, ebenso in Aether oder Benzol. In heissem Wasser ist sie leichter löslich, als ihr Aethylester. Sie besitzt lebhaft saure Reaction und zerlegt kohlensaure Alkalien.

(3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäurehydrazid,



Diesen Körper kann man aus dem beschriebenen Carbonsäureester unmittelbar durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Alkohol gewinnen. Bequemer stellt man ihn dar durch dreistündiges Erhitzen von 1 Mol. β-Benzoylisobernsteinsäureester mit 2—3 Mol. Hydrazinhydrat unter Zusatz von wenig Alkohol in geschlossenem Rohre auf 145°. Kocht man β-Benzoylisobernsteinsäureester mit überschüssiger, alkoholischer Hydrazinlösung ohne verstärkten Druck, so erhält man selbst nach längerer Zeit kein ganz einheitliches Produkt.

Der Röhreninhalt erscheint prächtig krystallisirt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1999 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4148 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O.

0,1710 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 768 Mm. 34,7 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_2$:		Gefunden:
C_{11}	132	56,89 C	56,59 % C
H_{12}	12	5,16 H	5,11 „ H
N_4	56	24,13 N	24,02 „ N.

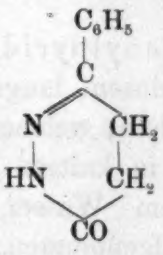
(3)-Phenylpyridazinon-(5)-Carbonsäurehydrazid krystallisirt aus heissem Alkohol in prächtigen, langen, farblosen Prismen, welche sich gegen 190° bräunen und zersetzen. In heissem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether

und Benzol. Von kaltem Wasser wird ziemlich viel aufgenommen.

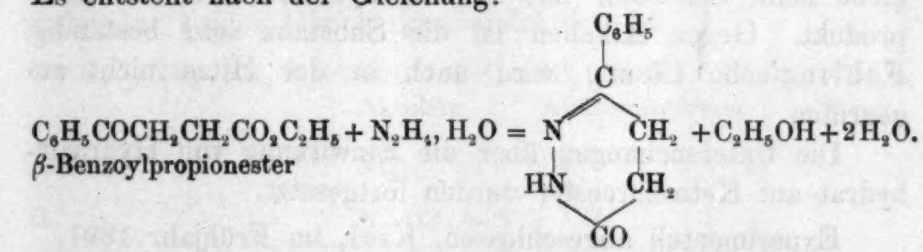
Die Substanz verhält sich ganz wie ein Acidylhydrazid. Fehling's Lösung wird beim Erwärmen leicht reducirt. Alkalien zerlegen sie unter Bildung der vorhin beschriebenen Carbonsäure unter Abspaltung von Hydrazinhydrat. Die wässrige Lösung der Substanz giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort ein farbloses Condensationsprodukt, welches noch nicht weiter untersucht wurde.

VII. Hydrazinhydrat und β-Benzoylpropionsäureester.

(3)-Phenylpyridazinon,



Die Einwirkung beider Substanzen auf einander verläuft analog derjenigen von Benzoylessigester auf Hydrazinhydrat. Es entsteht nach der Gleichung:



β-Benzoylpropionester

(3)-Phenylpyridazinon

(3)-Phenylpyridazinon.

β-Benzoylpropionsäure wurde nach der Vorschrift von Paal durch Erhitzen von Benzoylisobernsteinsäure unter Kohlensäureabspaltung gewonnen.

β-Benzoylpropionsäuremethylester entsteht, wenn man die methylalkoholische Lösung mit Salzsäuregas sättigt, den gebildeten Ester mit Wasser fällt und die mit Sodalösung geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung unter vermindertem Druck fractionirt. Unter 32 Mm. Druck siedet derselbe unzersetzt bei 184°. Er bildet ein farbloses Liquidum.

Bringt man äquimolekulare Mengen des Esters und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung fast die berechnete Menge an (3)-Phenylpyridazinon in farblosen Krystallen aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Substanz rein.

0,1382 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3481 Grm. CO_2 und 0,0760 Grm. H_2O.

0,1595 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 748,8 Mm. 22,3 Ccm. N.

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_{10}	120	68,97 C	68,70 % C
H_{10}	10	5,75 H	6,11 „ H
N_2	28	16,09 N	16,12 „ N.

(3)-Phenylpyridazinon krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen, langen Säulen, aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 149°—150° schmelzen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich. Von heissem Wasser oder Alkohol werden beträchtliche Mengen aufgenommen. Es reagirt neutral und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verhältnissmässig schwierig unter Hydrazinsalzabspaltung zerlegt. Die wässrige Lösung giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Condensationsprodukt. Gegen Alkalien ist die Substanz sehr beständig. Fehling'sche Lösung wird auch in der Hitze nicht angegriffen.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketosäureester werden fortgesetzt.

Experimentell abgeschlossen, Kiel, im Frühjahr 1891.

Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung;

von

Th. Curtius.

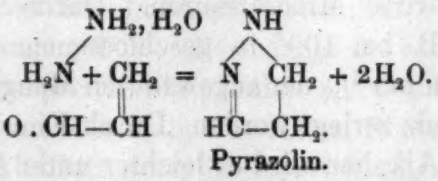
II. Abhandlung.

24. Ueber das Pyrazolin und einige seiner Derivate;

von

F. Wirsing.[1])

Hydrazinhydrat wirkt auf Akroleïn spontan in der Kälte unter Bildung von Pyrazolin ein:



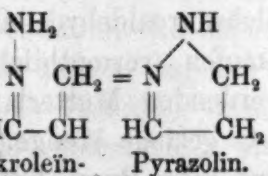
Pyrazolin.

Das jedenfalls zunächst nach Analogie der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde[2]) entstehende Akroleïnhydrazin lagert sich sofort in Pyrazolin um, wie aus den nachstehenden beiden Gleichungen ersichtlich ist.

I. $H_2O . NH_2 . NH_2 + OCH . CH : CH_2 = NH_2 . N : CH . CH : CH_2 + 2H_2O.$

Akroleïn — Akroleïnhydrazin.

II.



Akroleïn-hydrazin — Pyrazolin.

Ebenso wenig entsteht bei der Reaction, wie man im Sinne der Gleichung:

$$N_2H_4 . H_2O + 2OCH . CH : CH_2 = 3H_2O + CH_2 : CH . CH : N . N : CHCH : CH_2$$

Akrolazin

erwarten durfte, Akrolazin.[3])

---

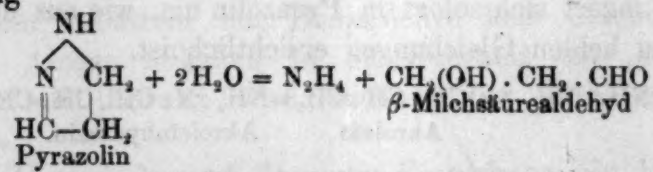
[1]) F. Wirsing, Pyrazolin u. Pyrazolinderivate, Dissert. Kiel 1893, Druck von Schmidt u. Klaunig.

[2]) Dies. Journ. [2] 44, 535. [3]) Das. S. 536.

Pyrazolin ist eine flüchtige, flüssige Substanz von ausgeprägt basischem Charakter. Es verbindet sich mit Mineralsäuren zu luftbeständigen Salzen. Andererseits besitzt es auch die Natur einer schwachen Säure, indem aus ihm mit Silberlösung eine Fällung entsteht. Es verbindet sich ferner mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen. In wässriger Lösung dissociiren die Salze mit Mineralsäuren, jedenfalls in der Wärme: man kann aus schwach sauren Lösungen die Base mit Wasserdämpfen übertreiben.

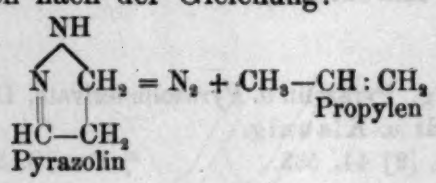
Pyrazolin zeigt seine Natur als ringförmig gebundene Atomkette einerseits durch den leichten Uebergang in Pyrazol, zwar nicht an der Luft, aber bei Gegenwart von Brom, andererseits durch verhältnissmässig sehr hohe Beständigkeit gegen concentrirte Mineralsäuren. Durch concentrirte Salzsäure war z. B. bei 100° in geschlossenem Rohr nach 5stündigem Erhitzen nur $^1/_{10}$ der angewandten Menge unter Abspaltung von Hydrazinsalz zerlegt worden. Durch Einwirkung von heissen concentrirten Alkalien wird es leichter unter Ammoniakentwicklung angegriffen.

Bei der Zersetzung durch Säuren sollte sich im Sinne der Gleichung



Hydrazin und β-Milchsäurealdehyd bilden. Letzterer wurde aus den beim Eindampfen, vermuthlich durch Polymerisation schnell syrupartig werdenden Mutterlaugen nicht isolirt. Indessen erhält man stets geringe Mengen eines schwer löslichen Phenylhydrazons, wenn man Pyrazolinsalze mit Mineralsäuren eindampft und dann mit Phenylhydrazin behandelt. Dieses Hydrazon konnte vorläufig nicht rein dargestellt werden.

Pyrazolin siedet auch bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt. Ob dasselbe durch anhaltendes Sieden unter Druck nicht schliesslich nach der Gleichung:



in Stickstoff und Propylen zerfallen kann, wie dies Buchner[1]) in analoger Weise z. B. bei den Pyrazolincarbonsäureestern schon beim einfachen Destilliren beobachtet hat, ist noch nicht untersucht worden. Jedenfalls ist das Pyrazolin auch in dieser Beziehung beständiger, als viele seiner Derivate.

Durch das beschriebene Verhalten gegen Mineralsäuren ist mit Sicherheit bewiesen, dass der Körper nicht Akroleïnhydrazin $CH_2:CH.CH:N.NH_2$ sein kann, welches man selbst nicht kennt. Aus den Untersuchungen von Curtius und Pflug[2]) geht hervor, dass die secundären unsymmetrischen Hydrazine äusserst empfindlich gegen Säuren, ja schon gegen Wasser sind und sofort damit in Hydrazin und Aldehyd zerfallen, resp. in Aldazine und Hydrazin übergehen.

Von Oxydationsmitteln wird Pyrazolin energisch unter Gasentwicklung angegriffen. Permanganat reagirt sofort in der Kälte. Ebenso greifen Metallsalze, wie Goldchlorid, Eisenchlorid in neutraler Lösung in der Kälte, Platinchlorid in der Wärme Pyrazolin lebhaft unter Gasentwicklung an. Fehling'sche Lösung wird von Pyrazolin auch beim Kochen nicht reducirt; es scheidet sich in der alkalischen Lösung ein weisser Niederschlag aus. Ammoniakalische Silberlösung wird von der freien Base in der Wärme allmählich, Goldsalzlösung sofort zu Metall reducirt.

Pyrazolin zeigt nicht die sogenannte Pyrazolinreaction der (1.)-phenylirten Pyrazolinderivate von Knorr (Färbung durch Oxydationsmittel in verdünnten Lösungen).

Die Pyrazolinsalze zeigen dagegen in wässriger Lösung eine sehr charakteristische Reaction, mittelst der man sie leicht von denen des Pyrazols unterscheiden kann. Sie färben Holzstoff in den allerverdünntesten Lösungen äusserst intensiv dunkelgelb.

Pyrazolin färbt sich mit salpetriger Säure dunkelgelb; eine Nitrosoverbindung konnte bisher nicht isolirt werden. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich lebhaft unter Wasseraustritt. Ebenso mit Diazobenzolsalzen zu Pyrazolinazobenzolkörpern von prächtig rother Farbe. Beide Reactionen zeigt das Pyrazol

---

[1]) Ann. Chem. 273, 216.

[2]) Dies. Journ. [2] 44, 536.

nicht, wohl aber das Pyrazolon, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht.

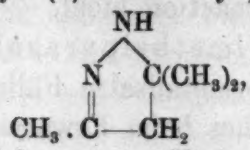
Vergleichende Uebersicht über einige wichtige Unterschiede zwischen Pyrazol, Pyrazolin und Pyrazolon.

	Pyrazol[1])	Pyrazolin	Pyrazolon[2])
Freie Base	$C_3H_4N_2$; fest [70°] (185°) riecht pyridinartig	$C_3H_6N_2$; flüssig [—] (144°) riecht schwach chokoladeartig	$C_3H_4N_2O$; flüssig [—] (155°—157°) intensiver Geruch
Chlorhydrat	$C_3H_4N_2.HCl$ [94°—104°] zerfliesslich dissociirt trocken	$C_3H_6N_2.HCl$ [130°] zerfliesslich trocken beständig	?
Chloroplatinat	$(C_3H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$ 2 aq. zersetzt sich, ohne zu schmelzen	$(C_3H_6N_2.HCl)_2PtCl_4$ zersetzt sich, ohne zu schmelzen	?
Pikrat	$C_3H_4N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ [159°—160°]	$C_3H_6N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ [130°]	?
Azoverbind.	—	$C_3H_5N_2.N_2.C_6H_5$ [80°] rothe Prismen	$C_3H_3N_2O.N_2C_6H_4.CH_3$ roth
Mit Benzaldehyd	—	Vereinigung in der Kälet unter H_2O-Austritt	Vereinigung beim Erwärmen
Heisse Mineralsäuren	—	allmähliche Hydrazinabspaltung	?
Heisses conc. Alkali	—	NH_3-Abspaltung	?
Permanganat und Soda	—	reducirt sofort	reducirt sofort
Holzstoff + HCl	—	intensiv gelb gefärbt	?

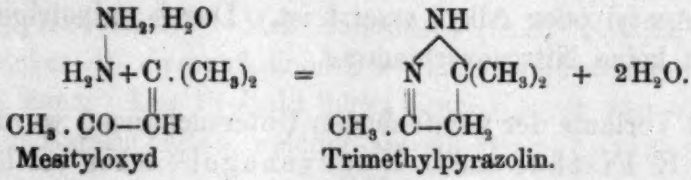
[1]) Ber. 22, 846, 2165; Ann. Chem. 273, 256.

[2]) Das Pyrazolon ist in Bezug auf diese Eigenschaften bis jetzt noch wenig untersucht worden. Ber. 25, 3441; 26, 415, 868.

(3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolin,

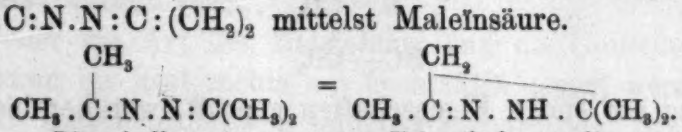


habe ich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mesityloxyd leicht gewinnen können.



Mesityloxyd — Trimethylpyrazolin.

Die Reaction verläuft ziemlich glatt und vollständig schon in der Kälte. Derselbe Körper entsteht, wie Curtius und Foersterling[1]) neuerdings gefunden haben, durch Umlagerung von Bis-Dimethylazimethylen (Dimethylketazin) $(CH_3)_2:C:N.N:C:(CH_2)_2$ mittelst Maleïnsäure.



Dimethylketazin — Trimethylpyrazolin.

Die nach beiden Reactionen erhaltenen Körper erwiesen sich identisch.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin bildet ein farbloses, intensiv riechendes Oel von ausgeprägt basischem Charakter. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Sein salzsaures Salz ist in trocknem Zustande vollkommen haltbar.

Die Base destillirt nicht vollkommen unzersetzt, selbst unter stark vermindertem Druck nicht. Es hinterbleibt stets ein krystallisirender Rückstand, welcher noch nicht näher untersucht ist, vielleicht aber durch Stickstoffentwicklung aus der ursprünglichen Base sich bildet. Die freie Base lässt sich unter geringer Dunkelfärbung lange unverändert aufbewahren. Ihr erhitzter Dampf explodirt bei Zutritt von Luft unter Feuererscheinung. Im Gegensatz zum Pyrazolin bildet der Körper keinen Azofarbstoff mit Diazobenzolsalzen, wohl aber vereinigt er sich mit Benzaldehyd unter Erwärmen und Wasseraustritt zu einem öligen Condensationsprodukt. Seine Salze

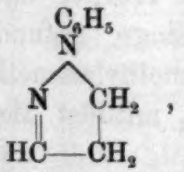
[1]) Ber. 27, 770.

färben Holzstoff nicht. Trimethylpyrazolin zeigt ebenfalls die Knorr'sche Pyrazolinreaction nicht.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin giebt mit den Lösungen mancher Schwermetallsalze Fällungen. Es bildet ein weisses Silbersalz, welches beim Erwärmen Reduction erleidet.

Säurechloride und Jodalkyle wirken leicht unter Bildung von Substitutionsprodukten ein, in welchen ein Wasserstoffatom durch Acetyl oder Alkyl ersetzt ist. Durch salpetrige Säure entsteht keine Nitrosoverbindung.

Im Verlaufe der vorstehenden Untersuchungen wurde auch das von E. Fischer und O. Knoevenagel[1]) schon vor längerer Zeit aus Phenylhydrazin und Akroleïn gewonnene (1)-Phenylpyrazolin,



in Bezug auf einige Eigenschaften geprüft, worüber hier kurz berichtet werden soll, soweit dieselben meines Wissens bisher noch nicht bekannt geworden sind.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Akroleïn bildet sich ausser (1)-Phenylpyrazolin in reichlichen Mengen ein zweiter Körper, welcher die empirische Formel $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$ besitzt und demnach vermuthlich durch Vereinigung dreier Moleküle Phenylhydrazin mit 2 Mol. Akroleïn unter Aufnahme von Wasser zu Stande kommt. Die Constitution dieses Nebenproduktes ist noch nicht aufgeklärt.

Benzaldehyd und (1)-Phenylpyrazolin vereinigen sich nur in äquimolekularen Mengen. Das entstehende Benzalphenylpyrazolin $C_6H_5 . N_2C_3H_3 : CH . C_6H_5$ scheint in zwei verschiedenen Modificationen auftreten zu können.

Salpetrige Säure wirkt auf (1)-Phenylpyrazolin unter Bildung einer ziegelrothen Iso-Nitrosoverbindung von der Formel $C_6H_5 . C_3H_3N_2 : NOH$ ein.

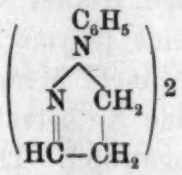
Diazobenzolsalze erzeugen mit Phenylpyrazolin einen purpurrothen, basischen Farbstoff von der Zusammensetzung

---

[1]) Ann. Chem. 239, 194.

$(C_6H_5 . N_2C_3H_4) . N_2C_6H_5$, welcher ein dunkelstahlblaues, salzsaures Salz giebt. Die essigsaure Farbstofflösung wird durch Zinkstaub entfärbt. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit geht mit Wasserdämpfen eine farblose Base, vielleicht Amidophenylpyrazolin über, welche sich sehr rasch wieder färbt.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Phenylpyrazolins gegen Salzsäure. Es entsteht eine Verbindung von 2 Mol. Phenylpyrazolin mit 1 Mol. Salzsäure, $(C_6H_5 . N_2C_3H_5)_2 . HCl$, aus welcher die ursprüngliche Base nicht wieder abgeschieden werden kann. Das Produkt bildet einen Körper von total veränderten Eigenschaften, welcher als ein Bisphenylpyrazolin

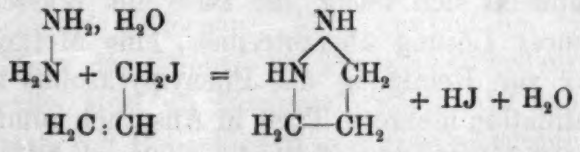


aufgefasst werden kann.

Ueber die Art der Entstehung und die Constitution der Base kann bis jetzt nichts mit Sicherheit gesagt werden.[1])

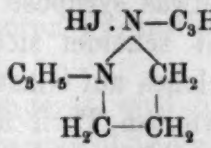
Mit Diazobenzolsalzen, salpetriger Säure oder Brom liefert Bisphenylpyrazolin rothe Fällungen.

Allyljodid und Hydrazinhydrat wurden aufeinander einwirken gelassen, in der Hoffnung, nach der Gleichung:



zum Pyrazolidin, dem vollständig hydrirten Pyrazol, zu gelangen. Die Untersuchung hatte jedoch vorläufig nicht den erwünschten Erfolg.

Erhalten wurde ausser Diammoniumjodid als Hauptprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{17}N_2 . J$, welcher als ein Diallylpyrazolidinjodid, etwa von der Formel:



[1]) Vergl. über die muthmassliche Constitution dieser Base: Wirsing, Pyrazolin und Pyrazolinderivate, Dissert. Kiel 1893, S. 16.

aufgefasst werden kann, aber ebenso gut einem Triallylhydrazinjodid von der Formel $(C_3H_5)_2:N.NH.C_3H_5.HJ$ entsprechen könnte. Die weitere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Pyrazolin.

Reines Akroleïn reagirt auf Hydrazinhydrat mit ungemeiner Heftigkeit. Zur Abschwächung der Reaction wurde Akroleïn mit der dreifachen Menge Aether verdünnt, wobei sich ein kleiner Theil des Akroleïns polymerisirt ausscheidet, und in etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat, über welchem sich ebenfalls eine Aetherschicht befindet, unter Abkühlung des Gefässes, eingetropft. Die Reaction erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Es scheidet sich dabei eine käsige Emulsion aus, welche nach Beendigung der Reaction wieder verschwindet. Die Hauptmenge des Pyrazolins ist in der unteren wässrigen Schicht enthalten; in dem darüberstehenden Aether ist nur wenig Pyrazolin gelöst, welches beim Verdunsten der mit Baryumoxyd getrockneten Flüssigkeit als farbloses Oel von aminartigem Geruche zurückbleibt.

Es empfiehlt sich wenig, die Base mit Wasserdampf aus schwach saurer Lösung überzutreiben, eine Methode, welche E. Fischer zur Reinigung des Phenylpyrazolins anwandte[1]), da die Destillation mehrere Tage in Anspruch nimmt; ausserdem tritt beim Verdampfen des sehr verdünnten Destillats mit Salzsäure immer theilweise Zersetzung ein. Man giesst daher besser das Produkt in eine flache Schale, lässt den gelösten Aether verdunsten und übersättigt mit concentrirter Salzsäure. Das im Aether befindliche Pyrazolin kann mit Salzsäuregas gefällt werden. Die wässrige Flüssigkeit wird bei etwa 70° eingedampft, bis sie eine etwas syrupöse Beschaffenheit anzunehmen beginnt. Zunächst scheidet sich überschüssiges Diammoniumbichlorid aus, welches auf Glaswolle abgesaugt wird. Man erhält so etwa den vierten Theil des angewandten Hydrazinhydrates als Bichlorid zurück Die auf diese Weise vom

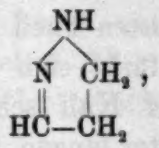
[1]) A. a. O.

Hydrazin zum grössten Theil befreite Lösung wird weiter eingedampft. Dabei färbt sich die Lösung roth. Beim Stehen im Exsiccator über Kali scheidet sich Pyrazolinchlorhydrat in mehr als Decimeter langen, flachen, schwertförmigen Prismen ab. Dieselben werden sorgfältigst über Glaswolle durch Absaugen von dem rothen Syrup der Mutterlauge getrennt, dann mit 90procent. Alkohol in kleinen Mengen, schliesslich mit stärkerem Alkohol ausgewaschen. Bei sofortigem Auswaschen mit concentrirterem Alkohol wird eine gelbe Schmiere gleichzeitig ausgefällt. Bei geschickter Behandlung werden die beiden ersten Krystallisationen fast farblos erhalten. Je öfter man die Mutterlauge eindampft, um so syrupöser und stärker gefärbt erscheint sie. Man löst dabei die letzten Krystallisationen zweckmässig noch einmal in möglichst wenig Wasser auf und lässt wieder krystallisiren. Sind die Krystalle weiss, so löst man sie in der Wärme in möglichst wenig absolutem Alkohol, filtrirt das ungelöst gebliebene Diammoniumbichlorid ab, und fällt mit 2—3 Volumen absolutem Aether.

20 Grm. Rohprodukt gaben, 2 Mal mit Alkohol und Aether gefällt, 16 Grm. eines Produktes, welches aus 97%—98% Pyrazolinchlorid bestand; der Rest ist Diammoniumbichlorid. Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter grossen Verlusten an Substanz kann man die letzten Spuren Hydrazinbichlorid entfernen. Man gewinnt im Ganzen nur etwa die Hälfte der Theorie an Pyrazolinchlorhydrat.

Der letzte Rest an Diammoniumbichlorid kann schneller durch Schütteln mit Benzaldehyd in saurer, wässriger Lösung als Benzalazin entfernt werden. Ueberschüssiger Benzaldehyd wird durch Ausschütteln mit Aether wieder fortgeschafft. Die Lösung zeigt hierauf keine Reactionen des Hydrazins mehr. Indessen erhält man durch Zersetzung des salzsauren Pyrazolins beim Eindampfen der verdünnten Lösung stets wieder ein Produkt, welches Spuren Hydrazin enthält, so dass die Reinigung des salzsauren Pyrazolins durch Benzaldehyd nicht vortheilhaft erscheint.

Aus dem Chlorhydrat wird die Base durch festes Kali in concentrirter, wässriger Lösung abgeschieden, mit Aether ausgezogen, über Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Pyrazolin,  ,

ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem, schwach aminartigem Geruch, der etwas an Cacao erinnert. Mit Salzsäuredämpfen bildet es Nebel. Bei 144° und 760 Mm. Druck siedet es unzersetzt. Mit Wasserdämpfen und auch mit Aetherdämpfen ist es flüchtig. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol. In Aether ist es etwas weniger löslich. — An der Luft färbt sich Pyrazolin gelb unter Gasentwicklung. Hierbei entsteht kein Pyrazol.

Mit Silbernitrat bildet Pyrazolin ein weisses Silbersalz, welches nur schwierig reducirt wird. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt.

0,1427 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2680 Grm. CO_2 und 0,1134 Grm. H_2O; entsprechend 0,0731 Grm. C und 0,0126 Grm. H.

0,1243 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 42,1 Ccm. N bei 756 Mm. und 11°; entsprechend 0,0499 Grm. N.

	Berechnet für $C_3N_2H_6$:		Gefunden:
C_3	36	51,43 C	51,22 % C
N_2	28	40,00 N	40,17 „ N
H_6	6	8,57 H	8,83 „ H
M	70	100,00	100,22 %.

Pyrazolinchlorhydrat, $C_3H_6N_2.HCl$.

Pyrazolinchlorhydrat krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, welche bei 130° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten wieder erstarrt. Beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Es ist äusserst hygroskopisch. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leicht löslich. Durch Aether ($1^1/_2$—2 Vol.) wird die gesättigte alkoholische Lösung gefällt. In Wasser löst sich Pyrazolinchlorhydrat unter erheblicher Temperaturerniedrigung. Die wässrige Lösung ist nicht vollkommen haltbar, namentlich nicht beim Erwärmen. Es tritt stets Rothfärbung ein. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Lösung haltbarer. Pyrazolinchlorhydrat färbt Holzstoff in den verdünntesten Lösungen intensiv gelb (charakteristische Reaction).

0,1643 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2016 Grm. CO_2 und 0,0112 Grm. H_2O; entsprechend 0,0549 Grm. C und 0,0112 Grm. H.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,5 Ccm. N bei 758 Mm. und 23,5°; entsprechend 0,0297 Grm. N.

0,1036 Grm. gaben 0,1415 Grm. AgCl; entsprechend 0,0350 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_3H_6N_2 . HCl$:		Gefunden:
C_3	36	33,80 C	33,47 % C
H_7	7	6,58 H	6,81 „ H
N_2	28	26,29 N	26,45 „ N
Cl	35,5	33,33 Cl	33,78 „ Cl
M	106,5	100,00	100,51 %.

Zur Controlle wurde bei 144° destillirtes Pyrazolin in salzsaures Salz übergeführt. Das auf diesem Wege erhaltene Salz erwies sich als identisch mit dem direct gewonnenen Pyrazolinchlorid. Schmelzp. 130°.

0,0818 Grm. gaben 0,1112 Grm. AgCl; entsprechend 0,0274 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_3H_6N_2 . HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	33,33 Cl	33,49 % Cl.

Pyrazolinsulfat entsteht durch Auflösen von Pyrazolinchlorhydrat in der berechneten Menge Schwefelsäure. Aeusserst zerfliessliche Krystalle.

Pyrazolinchlorplatinat, $(C_3H_6N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Aus der alkoholischen Lösung des Pyrazolinchlorhydrats fällt Platinchlorid ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz, welches sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Beim Umkrystallisiren trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0,1350 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0480 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_3H_6N_2 . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	197	35,69 Pt	35,55 % Pt.

Pyrazolinpikrat, $(C_3H_6N_2) . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die ätherischen Lösungen von berechneten Mengen Pikrinsäure und Pyrazolin wurden zusammengegeben. Es entsteht ein citrongelber, krystallinischer Niederschlag. Nach vorsichtigem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die schönen, gelben Nadeln bei 130°.

0,1040 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,2 Ccm. N bei 770 Mm. und 12°; entsprechend 0,0243 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_9N_5O_7$:		Gefunden:
N_5	70	23,41 N	23,36 % N.

Verhalten des Pyrazolins gegen Säuren.

1. Salzsaures Pyrazolin, welches 2,7 % Diammoniumbichlorid beigemengt enthielt, (als Benzalazin gewogen), wurde mit Benzaldehyd gereinigt, und die verdünnte wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Dieselbe färbte sich beim Concentriren rothbraun, hinterliess aber beim Verdunsten trotzdem fast reines Pyrazolinchlorhydrat, welches von wenig gefärbtem Syrup leicht gereinigt werden konnte. Die Mutterlauge ergab mit Benzaldehyd nur Spuren von Benzalazin.

2. Die Pyrazolinchlorhydratlösung wurde unter Zusatz von viel concentrirter Salzsäure eingedampft. Dieselbe färbte sich fast gar nicht dunkel und hinterliess fast reines Pyrazolinchlorhydrat, welches die Benzaldehydreaction ebenfalls nur in geringem Masse zeigte.

3. Die Pyrazolinchlorhydratlösung wurde zu $^2/_3$ abdestillirt. Das Destillat enthielt Spuren von Pyrazolin, keine Salzsäure, kein Hydrazin. Die dunkelgefärbte, rückständige Flüssigkeit zeigte Benzaldehydreaction und gab mit essigsaurem Phenylhydrazin Spuren eines alkoholllöslichen, flockigen, gelben Niederschlages, enthielt im Uebrigen aber noch unverändertes salzsaures Pyrazolin.

4. Rohes Pyrazolin wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Pyrazolin ging tagelang in kleinen Mengen über, wie man leicht durch Fällen einer Probe mit Sublimat feststellen kann. Das gesammte Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft und hinterliess durch Hydrazin verunreinigtes salzsaures Pyrazolin. Aus 13 Grm. Akroleïn wurden auf diesem Wege 6 Grm. salzsaures Pyrazolin gewonnen.

5. 0,5 Grm. salzsaures Pyrazolin wurden mit 2 Ccm. rauchender Salzsäure 5 Stunden lang auf 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Erhalten wurde aus der fast farblos gebliebenen Flüssigkeit mit Benzaldehyd 0,1157 Grm. Benzalazin, entsprechend 0,0578 Grm. Diammoniumbichlorid, wovon 0,0135 Grm. schon in dem angewandten Pyrazolinchlorhydrat enthalten waren. Hieraus berechnet sich, dass 10,8 % Pyrazolinchlorhydrat unter Abspaltung von Hydrazin zersetzt wurden.

Aus diesen Versuchen geht die verhältnissmässig sehr hohe Beständigkeit des Pyrazolins gegen Mineralsäuren hervor. Es ist durch dieselben ein sicherer Beweis geliefert, dass der als Pyrazolin beschriebene Körper nicht Akroleïnhydrazin, $C_3H_4:N.NH_2$, sein kann.

Verhalten des Pyrazolins gegen Alkalien.

Festes Aetzkali und Aetzbaryt greifen Pyrazolin in der Kälte kaum an. Man kann die Base damit trocknen. Aus verdünnter, wässriger Natronlauge destillirt noch unverändertes

Pyrazolin mit Wasserdampf über. Concentrirtere Alkalilaugen greifen es dagegen beim Kochen am Rückflusskühler, ohne dass Rothfärbung entsteht, unter Ammoniakentwicklung an.

0,67 Grm. salzsaures Pyrazolin gaben, 8 Stunden lang mit Natronlauge (1 : 4) gekocht, 0,069 Grm. Chlorammonium.

Es geht daraus hervor, dass etwa 10% vom Stickstoff des angewandten Pyrazolins bei diesem Versuche abgespalten worden sind.

0,1274 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0554 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	197	43,68 Pt	43,48 % Pt.

Die übrigen Spaltungsprodukte, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Pyrazolin entstehen, wurden noch nicht näher untersucht.

Verhalten des Pyrazolins gegen Oxydationsmittel.

Pyrazolin ist gegen oxydirende Mittel sehr empfindlich. Der Sauerstoff der Luft verändert es bereits unter Stickstoffentwicklung. Permanganat in Sodalösung greift ebenfalls sofort an. (Unterschied von Pyrazol.) Eisenchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und feuchtes Silberoxyd erzeugen schon in der Kälte Gasentwicklung und Oxydation der Lösung. Ein weisses Quecksilberchlorid-Doppelsalz, welches auf Zusatz von Sublimat entsteht, färbt sich unter Gasentwicklung in der Kälte schon gelb.

In allen diesen Fällen scheint die Substanz energisch zerstört zu werden. Anders verhält sich Brom gegen Pyrazolin oder salzsaures Pyrazolin. Dasselbe führt Pyrazolin glatt in Pyrazol über. Die Versuche wurden nach der Methode von Buchner[1]) ausgeführt.

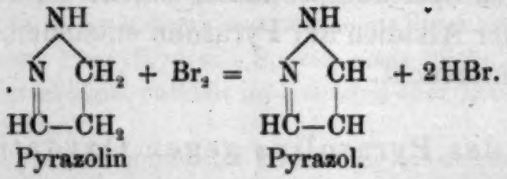
Ueberführung von Pyrazolin in Pyrazol mittelst Brom.

Der Nachweis, dass die aus Akroleïn und Hydrazinhydrat entstandene Base ein hydrirtes Pyrazol ist, wurde durch Ueberführung der Base selbst, wie ihres salzsauren Salzes in Chloroformlösung mittelst Brom in Pyrazol, ferner durch Entstehung

[1]) Ann. Chem. 273, 228.

von Brompyrazol aus salzsaurem Pyrazolin in wässriger Lösung erbracht.

1. 1,22 Grm. Pyrazolin wurden in etwa 30 Ccm. Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom = 2,79 Grm. in 30 Ccm. Chloroform allmählich versetzt. Die Reaction erfolgt unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Es scheidet sich unter dem Chloroform ein rothgelbes Oel ab (bromwasserstoffsaures Pyrazol). Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das zurückbleibende Oel mit überschüssiger Natronlauge (1:4) geschüttelt und 5 Mal mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Eindampfen ein Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.



Pyrazolin Pyrazol.

Die Substanz krystallisirt aus der Schmelze in langen, farblosen Nadeln und besitzt alle charakteristischen, von Buchner[1]) für das Pyrazol angegebenen Eigenschaften: Schmelp. 70°, Siedep. 185°.

Erhalten 0,5 Grm. Pyrazol.

2. 1,1 Grm. Pyrazolinchlorhydrat wurden mit Chloroform überschichtet und mit 1,65 Grm. Brom in Chloroform gelöst allmählich zusammengebracht. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff; das Pyrazolinchlorhydrat zerfliesst zu einem rothen Oel. Dasselbe wurde ebenso wie beim ersten Versuch behandelt und ergab eine gute Ausbeute von sehr reinem Pyrazol, welches durch Destillation nochmals rectificirt wurde.

0,0768 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 756 Mm. und 22°; entsprechend 0,0314 Grm. N.

	Berechnet für $C_3H_4N_2$:		Gefunden:
N_2	28	41,18 N	40,92 % N.

Die Ueberführung des Pyrazolins mittelst Brom in Pyrazol eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen Pyrazol. Man muss die genau berechnete Menge Brom anwenden und darf das bromwasserstoffsaure Pyrazol nicht eher mit Natronlauge behandeln, bis alles Chloroform verdunstet ist. Chloroform

[1]) A. a. O.

scheint bei Gegenwart von Natronlauge mit Pyrazol irgendwie zu reagiren, es entsteht dann kein Pyrazol, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

3. 3 Grm. salzsaures Pyrazolin wurden nach dem Eintragen von 1 Mol. Brom in Chloroformlösung sofort mit Natronlauge geschüttelt. Das ölige, gelbe Produkt liess kein Pyrazol auskrystallisiren. Beim Destilliren zersetzte sich dasselbe unter Bildung widerlich riechender Dämpfe fast vollständig. Nur Spuren von Pyrazol gingen über und krystallisirten in der Vorlage.

4. 3 Grm. salzsaures Salz wurden in Wasser gelöst und mit Bromwasser (2 Mol.) bis zur dauernden Gelbfärbung behandelt. Die Flüssigkeit trübte sich unter Ausscheidung eines gelben öligen Produktes. Der ätherische Auszug hinterliess ein farbloses Oel, welches alsbald krystallisirte und abgepresst wurde. Ausbeute 1,7 Grm.

Dieses Rohprodukt schmolz bei 86°—88° und liess aus heissem Wasser farblose, seideglänzende Täfelchen krystallisiren, welche bei 118°—120° schmolzen. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge schied sich die Verbindung als schnell in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel weiter aus. Dieses Produkt zeigte wieder den ursprünglichen Schmelzp. 86°—88°. Die Menge der Substanz reichte nicht aus, um den Körper sorgfältig umkrystallisiren zu können. Buchner giebt für Brompyrazol zuerst den Schmelzp. 87°—88°, später den Schmelzp. 96°—97°[1]) an. Die Analyse ergab nur annähernde Zahlen. Im Uebrigen zeigte der Körper ganz das beschriebene Verhalten des Brompyrazols $C_3N_2H_3Br$.

$$\underset{\text{Pyrazolin}}{C_3H_6N_2} + 2Br_2 = \underset{\text{Monobrom-pyrazol.}}{C_3H_3N_2 . Br} + 3HBr.$$

Jedenfalls war der Körper kein bromwasserstoffsaures Salz. Er gab keine Reaction mit Silberlösung. Er konnte aus der bromwasserstoffsäurehaltigen Flüssigkeit durch Aether unmittelbar ausgeschüttelt werden. Aus concentrirter Natronlauge wurde die Verbindung dagegen nur sehr schwer wieder ausgezogen, offenbar in Folge von Alkali-Salzbildung des sich kaum mehr wie eine Base verhaltenden Brompyrazols.

[1]) Ann. Chem. **273**, 263.

Benzaldehyd und Pyrazolin.

Benzaldehyd verbindet sich mit Pyrazolin unter Erwärmen und Wasserausscheidung zu einem öligen Produkte, das noch nicht näher untersucht wurde. Auch in der Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Benzaldehyd nach längerem Stehen allmählich eine ölige Fällung.

Azobenzolpyrazolin, $C_3H_5N_2.N:N.C_6H_5$.

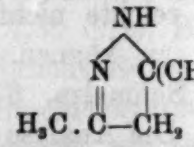
Pyrazolinchlorhydrat wird in Eisessig gelöst und mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid versetzt. Es tritt zunächst Rothfärbung ein. Auf Zusatz von Alkali entsteht ein rother Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält grosse, flache Prismen von schön ziegelrother Färbung, welche bei 80° schmelzen.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,1 Ccm. N bei 756 Mm. und 20°; entsprechend 0,0342 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_4$:		Gefunden:
N_4	56	32,18 N	32,04 % N.

Azobenzolpyrazolin verhält sich wie eine Base. Es löst sich in Säuren mit scharlachrother Farbe auf.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,



Aequimolekulare Mengen Mesityloxyd (44 Grm.) und Hydrazinhydrat (21,5 Grm.) wurden mit einander gemischt. Die Reaction tritt sofort unter starker Erwärmung ein. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit mit Aether überschichtet, mit viel Baryumoxyd versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Die filtrirte ätherische Lösung wurde unter vermindertem Druck destillirt. Bei 20 Mm. ging der Körper als farbloses Oel vom Siedep. 66°—69° über. Es hinterbleibt eine hochsiedende Flüssigkeit, deren Dampf bei Luftzutritt mit Feuererscheinung verpuffte. Das Produkt wurde durch nochmalige Destillation unter 20 Mm. Druck gereinigt. Hierbei blieb wiederum etwa $^1/_4$ der Menge als in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches noch nicht näher unter-

sucht wurde. Erhalten wurden 21 Grm. constant siedendes Produkt (= 48% der theoretischen Ausbeute).

0,2038 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4803 Grm. CO_2 und 0,1972 Grm. H_2O; entsprechend 0,1310 Grm. C und 0,0219 Grm. H.

0,1688 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 37,3 Ccm. N bei 760,5 Mm. und 18°; entsprechend 0,04311 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:		Gefunden:
C_6	72	64,28 C	64,28 % C
H_{12}	12	10,71 H	10,74 „ H
N_2	28	25,01 N	25,53 „ N
M	112	100,00	100,55 %.

Trimethylpyrazolin ist dem Pyrazolin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Es bildet ein farbloses Oel von basischem, charakteristischem Geruch, welches sich beim Aufbewahren bräunt, aber in geschlossenen Gefässen nicht wesentlich verändert. An der Luft wird es schneller zersetzt. Trimethylpyrazolin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Silbernitrat giebt in der Kälte einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Zersetzung löst.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinchlorhydrat, $C_6H_{12}N_2.HCl$.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von Trimethylpyrazolin fällt das salzsaure Salz als weisse krystallinische Masse aus. Es bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, farblose Prismen, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen. Es ist nicht so stark hygroskopisch wie Pyrazolinchlorhydrat. Aus 7 Grm. Base wurden 9 Grm. reines, salzsaures Salz gewonnen.

0,2112 Grm. gaben 0,2028 Grm. AgCl; entsprechend 0,0501 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	35,5	23,90 Cl	23,74 % Cl.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinpikrat, $C_6H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Zu der berechneten Menge Trimethylpyrazolin wird Pikrinsäure in ätherischer Lösung gegeben. Das Pikrat krystallisirt bald in gelben Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 138° schmelzen.

0,1112 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19 Ccm. N bei 759 Mm. und 10°; entsprechend 0,0227 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}N_5O_7$:		Gefunden:
N_5	70	20,52 N	20,43 % N.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolindimerkurichlorid, $C_6H_{12}N_2 . 2HgCl_2$,

fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur wässrigen Lösung der Base aus. Der farblose Niederschlag ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Er muss sofort abfiltrirt werden, da sonst Zersetzung unter Bräunung eintritt. Die trockne Substanz bräunt sich beim Erhitzen, schmilzt aber bei 300° noch nicht.

0,2722 Grm. gaben 0,1964 Grm. Hg S; entsprechend 0,1693 Grm. Hg.

0,1643 Grm. gaben 0,1426 Grm. AgCl; entsprechend 0,0352 Grm. Cl.

0,1382 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0530 Grm. CO_2 und 0,0246 Grm. H_2O; entsprechend 0,0145 Grm. C und 0,0027 Grm. H.

0,2009 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8 Ccm. N bei 765 Mm. und 20°; entsprechend 0,0092 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2 . 2HgCl_2$:		Gefunden:
Hg_2	400	61,16 Hg	62,18 % Hg
Cl_4	142	21,71 Cl	21,46 „ Cl
C_6	72	11,02 C	10,88 „ C
H_{12}	12	1,83 H	2,04 „ H
N_2	28	4,28 N	4,58 „ N
M	654	100,00	101,14 % .

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinchlorplatinat, $(C_6H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Trimethylpyrazolinchlorhydrat und Platinchlorid wurden in concentrirten, alkoholischen Lösungen vermischt. Auf Zusatz von Aether fällt das Doppelsalz in Form kleiner goldgelber Nadeln aus, die aus Alkohol vorsichtig umkrystallisirt bei 186° schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1664 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0507 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{12}H_{26}N_4Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	197	30,97 Pt	30,47 % Pt.

(1)-Benzoyl-(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin, $C_6H_{11}N_2 . COC_6H_5$.

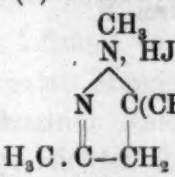
Trimethylpyrazolin und Benzoylchlorid vereinigen sich unter starker Erwärmung beim Vermischen der ätherischen Lösungen

zu einer eigenthümlichen weissen, schleimigen Masse, welche aus langen, sehr feinen, biegsamen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, filzige Nadeln vom Schmelzp. 236°.

0,1118 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 753 Mm. und 12°; entsprechend 0,0143 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	12,96 N	12,83 % N.

(1-, 3-)Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinjodid,



Trimethylpyrazolin und Jodmethyl vereinigen sich unter starker Erwärmung zu einem dicken, rothen Syrup, der bald krystallinisch erstarrt. Man löst die abgepresste Masse in heissem Alkohol und fällt mit Aether. Feine, weisse Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols erhält man farblose, grosse Prismen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

0,1185 Grm. gaben 0,1086 Grm. AgJ; entsprechend 0,0587 Grm. J.

	Berechnet für $C_7H_{15}N_2J$:		Gefunden:
J	127	50,00 J	49,52 % J.

Nebenprodukt bei der Darstellung des (1)-Phenylpyrazolins, $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$.

Wie E. Fischer und O. Knoevenagel bei der Darstellung des (1)-Phenylpyrazolins aus Akroleïn und Phenylhydrazin gefunden haben[1]), entsteht bei der Destillation mit Wasserdampf als Nebenprodukt ein rothes Harz. Ich erhielt unter etwas andern Umständen einen weissen, krystallinischen Körper von der Formel $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Akroleïn wird mit Aether verdünnt und mit der ätherischen Phenylhydrazinlösung vereinigt. Lässt man das Produkt einige Tage stehen, so scheiden sich reichliche Mengen eines weissen, krystallinischen Breies aus. Das Produkt wird abge-

[1]) Ann. Chem. 239, 294ff.

saugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und bildet kleine, farblose Krystalle, welche bei 223° schmelzen.

1. 0.1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2048 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O; entsprechend 0,0559 Grm. C und 0,0067 Grm. H.

0,1126 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,4 Ccm. N bei 769 Mm. und 15°; entsprechend 0,0158 Grm. N.

2. 0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1742 Grm. CO_2 und 0,0538 Grm. H_2O; entsprechend 0,0475 Grm. C und 0,00598 Grm. H.

0,0913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11 Ccm. N bei 767 Mm. und 19°; entsprechend 0,0127 Grm. N.

	Berechnet für $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$:		Gefunden: 1.	2.
C_{24}	288	48,16 C	47,41	47,03 % C
H_{34}	34	5,68 H	5,70	5,92 „ H
N_6	84	14,03 N	14,10	13,98 „ N
O_{12}	192	32,13 O	32,79	33,07 „ O
M	598	100,00	100,00	100,00 %.

Benzal-(1)-Phenylpyrazolin, $(C_6H_5.N_2C_3H_3):CH.C_6H_5$.

Gleiche Moleküle Phenylpyrazolin und Benzaldehyd wurden im Oelbad 1 Stunde lang auf 120°, hierauf 3 Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem braunen Oel ein weisser Körper aus, der in Wasser unlöslich ist, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Aus Benzol wird die Substanz als zartes, leichtes, weisses Pulver vom Schmelzp. 235° erhalten.

0,1132 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm. N bei 756 Mm. und 6° entsprechend 0,0140 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N_2	28	11,96 N	12,38 % N.

Beim Erhitzen von 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Phenylpyrazolin entsteht derselbe Körper, kein Dibenzalphenylpyrazolin. Die Ausbeuten waren sehr gering.

Ein zweite Modification des Benzalphenylpyrazolins entsteht durch Kochen gleicher Moleküle Phenylpyrazolin und Benzaldehyd am Rückflusskühler während ca. 8 Stunden. Hierbei bilden sich auch kleine Mengen des beschriebenen Benzalphenylpyrazolins, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden.

Aus dem filtrirten schweren Oel fallen auf Zusatz von

Eisessig und Alkohol gelbbraune Flocken aus, welche in Alkohol und Aether in der Wärme leicht löslich sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildet der Körper ein ockergelbes Pulver, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

0,1226 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,4 Ccm. N bei 766 Mm. und 6,5°; entsprechend 0,0151 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N_2	28	11,96 N	12,35 % N.

Isonitroso-(1)-phenylpyrazolin, $C_6H_5.C_3N_2H_3:NOH$.

Eine gut gekühlte Lösung von Phenylpyrazolin in Eisessig wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sofort entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist, leichter in Alkohol. Aus Wasser umkrystallisirt bildet Isonitrosophenylpyrazolin ziegelrothe, kleine Nadeln vom Schmelzp. 148°.

0,1041 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2375 Grm. CO_2 und 0,0563 Grm. H_2O; entsprechend 0,0648 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1210 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,8 Ccm. N bei 750 Mm. und 10°; entsprechend 0,0293 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:		Gefunden:
C_9	108	61,72 C	62,24 % C
H_9	9	5,14 H	5,96 „ H
N_3	42	24,00 N	24,22 „ N
O_{16}	16	9,14 O	7,58 „ O
M	175	100,00	100,00 %.

Azobenzol-(1)-phenylpyrazolin,
$C_6H_5.N:N.(N_2C_3H_4.C_6H_5)$.

Man löst Phenylpyrazolin in Eisessig und versetzt die Flüssigkeit mit der berechneten Menge einer Diazobenzolchloridlösung. Zunächst färbt sich das Gemisch tiefviolett; auf Zusatz von Natronlauge entsteht ein rother Niederschlag, der sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst und sich daraus in prachtvoll purpurrothen Nadeln vom Schmelzp. 156° ausscheidet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2840 Grm. CO_2 und 0,0620 Grm. H_2O; entsprechend 0,0774 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

0,1093 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 Ccm. N bei 750 Mm. und 6°; entsprechend 0,0248 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$:		Gefunden:
C_{15}	180	72,00 C	71,93 % C
H_{14}	14	5,60 H	6,41 „ H
N_4	56	22,40 N	22,77 „ N
M	250	100,00	101,11 %.

Salzsaures Azobenzolphenylpyrazolin fällt als dunkelvioletter Niederschlag aus, wenn Salzsäure in die ätherische Lösung der Base eingeleitet wird. In Alkohol löst sich der Niederschlag mit tiefvioletter Farbe. Beim Umkrystallisiren und beim Stehen an der Luft tritt Zersetzung ein unter Verlust von Salzsäure. Die purpurrothen Nadeln der umkrystallisirten Base färben sich im Salzsäuredampf sofort prachtvoll stahlblau.

Azobenzolphenylpyrazolin wird in alkoholischer Lösung durch Eisessig und Zinkstaub rasch entfärbt. Ein Theil der reducirten Lösung wurde nach Entfernung des Zinks als Schwefelzink und Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat reagirt alkalisch, färbt sich an der Luft grüngelb, mit Säuren (auch mit Eisessig) röthlich, mit Chlorkalk und mit Kaliumchromat und Schwefelsäure violett. Chloroform und alkoholisches Kali geben Isonitrilgeruch. Benzaldehyd erzeugt in dem mit Eisessig versetzten Destillat einen gelbbraunen Niederschlag. Es dürfte also eine Reduction von Azobenzolphenylpyrazolin zu Anilin und vielleicht Amidophenylpyrazolin eingetreten sein. Durch Eisenchlorid wird die reducirte Flüssigkeit braun gefärbt; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der eisenhaltigen Lösung entsteht ein prachtvoll blauer Niederschlag, der sich an der Luft rasch verändert und eisenhaltig ist.

Lässt man 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Phenylpyrazolin einwirken, so erhält man ebenfalls nur Monoazobenzolphenylpyrazolin.

Bisphenylpyrazolinchlorhydrat, $C_{18}H_{20}N_4, HCl$, ?

entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Phenylpyrazolinlösung. Es bildet sich zunächst eine flockige Trübung, wahrscheinlich in Folge intermediärer Bildung von gewöhnlichem Phenylpyrazolinchlorhydrat; dann scheidet sich ein grünliches Oel aus, welches bald zu grünlichweissen, kry-

stallinischen Krusten erstarrt. Aus sehr verdünnten ätherischen Lösungen erhält man feine, farblose Nadeln. Das Salz wurde auf dem Filter gut mit Aether gewaschen, abgepresst und sofort analysirt, da rasch Zersetzung eintritt.

1. 0,1937 Grm. gaben nach Carius 0,0777 Grm. AgCl; entsprechend 0,0192 Grm. Cl.

2. 0,2922 Grm. gaben, mit verdünnter Natronlauge gekocht, das angesäuerte Filtrat mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1178 Grm. AgCl; entsprechend 0,02912 Grm. Cl.

3. 0,5370 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,2390 Grm. AgCl; entsprechend 0,0591 Grm. Cl.

0,0982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 770 Mm. und 5°; entsprechend 0,0170 Grm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4 . HCl$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
Cl	35,5	10,80 Cl	9,92 Cl	9,99 Cl	11,00 % Cl
N_4	56	16,99 N	—	—	17,36 „ N.

Salzsaures Bisphenylpyrazolin ist sehr unbeständig und giebt schon an der Luft reichlich Salzsäure ab. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder selbst Benzol wird alle Salzsäure abgespalten. Die salzsauren Lösungen in Alkohol und Benzol erscheinen im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchscheinenden purpurroth. Schmelzp. 175°.

Bisphenylpyrazolin, $C_{18}H_{20}N_4$. ?

Die Base kann aus dem salzsauren Salz durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Natronlauge erhalten werden. Ein ganz reines Prodúkt entsteht nur, wenn man in die ätherische Phenylpyrazolinlösung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet, den Aether nach einiger Zeit abgiesst und durch Alkohol ersetzt, wodurch die Substanz fest wird. Man kocht nun unter Zusatz von überschüssigem, gelbem, gepulvertem Bleioxyd und filtrirt heiss. Bisphenylpyrazolin scheidet sich dann aus der rein gelb gewordenen Lösung in blumenartigen, prächtig citrongelben Krystallen aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus den Mutterlaugen kann der Rest der Base mit Wasser ausgefällt werden. Beim Umkrystallisiren aus Benzol bekommt man feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 221°.

Bisphenylpyrazolin ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in heissem Benzol. Die ätherische Lösung ist gelb und zeigt blaue Fluorescenz.

1. 0,1120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3311 Grm. CO_2 und 0,0733 Grm. H_2O; entsprechend 0,0903 Grm. C und 0,0081 Grm. H.

0,1412 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,4 Ccm. N bei 761 Mm. und 16°; entsprechend 0,0273 Grm. N.

2. 0,1415 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 Ccm. N bei 769 Mm. und 15°; entsprechend 0,0269 Grm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{18}	216	73,97 C	74,01 % C	—
H_{20}	20	6,85 H	6,63 „ H	—
N_4	56	19,18 N	19,34 „ N	19,08 % N
M	292	100,00	99,98 %	—.

Die Salze des Bisphenylpyrazolins sind durch prachtvolle Farben ausgezeichnet, welche aber sehr unbeständig sind, da die Verbindungen in Wasser dissociiren. Die Lösung der Base ist in Eisessig tiefkirschroth, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth bis blau, in concentrirter Salpetersäure indigblau, in concentrirter Salzsäure tiefgrün, im durchfallenden Lichte purpurroth.

Allyljodid und Hydrazinhydrat.

Hydrazinhydrat und in Aether gelöstes Allyljodid werden zu gleichen Molekülen zusammengegeben. Die Reaction ist ohne Verdünnung durch Aether ziemlich heftig. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grosse Menge Diammoniummonojodid $N_2H_5 . J$ aus. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein farbloser Körper vom Schmelzp. 102°, welcher die Formel $C_9H_{17}N_2J$ besitzt.

1. 0,1915 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2723 Grm. CO_2 und 0,1001 Grm. H_2O; entsprechend 0,0742 Grm. C und 0,0111 Grm. H.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,9 Ccm. N bei 752 Mm. und 10°; entsprechend 0,0141 Grm. N.

0,1890 Grm. gaben 0,1571 Grm. AgJ; entsprechend 0,0849 Grm. J.

2. 0,1684 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,9 Ccm. N bei 752 Mm. und 11°; entsprechend 0,0197 Grm. N.

0,2700 Grm. gaben 0,2239 Grm. AgJ; entsprechend 0,1209 Grm. J.

	Berechnet für $C_9H_{17}N_2J$:		Gefunden: 1.	2.
C_9	108	38,57 C	38,78 % C	—
H_{17}	17	6,07 H	5,80 „ H	—
N_2	28	10,00 N	11,75 „ N	11,69 % N
J	127	45,36 J	44,92 „ J	44,81 „ J
M	280	100,00	101,25 %	—.

Kiel, im Juni 1893.

Ueber das Resedawurzelöl;

von

J. Bertram und H. Walbaum.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co. in Leipzig.)

Die allbekannte Gartenreseda (*Reseda odorata L.*) enthält in ihren Wurzeln eine scharfe, rettigartig riechenden Substanz. Diese Wahrnehmung verdanken wir A. Hirschberg, auf dessen Veranlassung Vollrath[1]) im Jahre 1871 ein kleines Quantum (36 Grm.) frischer Resedawurzeln destillirte. Er erhielt ein milchig getrübtes, wässriges Destillat von scharfem, an Meerrettig erinnernden Geruch. Zur Isolirung und ausführlichen Untersuchung des ätherischen Oels reichte zwar die geringe Substanzmenge nicht aus, doch erkannte Vollrath an den Reactionen des Destillats mit grossem Scharfblick, dass das Oel den Charakter eines Senföls hatte. Wir können diese Beobachtung auf Grund unserer Untersuchungen durchaus bestätigen. Dagegen ist Vollrath's Vermuthung der Identität des Resedawurzelöls mit dem Allylsenföl nicht zutreffend, wie wir im Nachfolgenden zeigen werden.

Da die Firma Schimmel und Co. in neuerer Zeit die riechenden Bestandtheile der Resedablüthen fabrikmässig gewinnt und zu diesem Zwecke eine grosse Fläche Landes mit Reseda bebaut hat, so bot sich uns eine vortreffliche Gelegenheit zur Darstellung und eingehenden Untersuchung des Resedawurzelöls.

Im Ganzen wurden 1300 Kgrm. Resedawurzeln destillirt und daraus 310 Grm. eines hellbraunen, deutlich nach Rettig riechenden Oeles gewonnen, dessen spec. Gew. bei 15° 1,067 betrug; es war schwach rechtsdrehend, + 1° 30′ bei 100 Mm. Rohrlänge.

Bei gewöhnlichem Luftdruck begann das Oel bei 255° zu sieden, doch trat hierbei Zersetzung ein, unter Entwicklung übelriechender Gase.

Auch im luftverdünnten Raume scheint das Oel nicht

---

[1]) Arch. Pharm. 198, 156.

unzersetzt destillirbar zu sein, denn es fand heftige Schaumbildung statt.

Nach dem Kochen einer Probe mit Natrium war im Rückstande Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen, wodurch die Gegenwart von Schwefel und von Stickstoff in dem Oele festgestellt war.

Wird das Oel mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erwärmt, so geht es fast quantitativ in eine neue Verbindung über, welche sich beim Erkalten in schönen rhombischen Krystallen ausscheidet und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137° schmilzt.

Nach diesen Beobachtungen gehört das Oel augenscheinlich in die Klasse der Senföle, es wurden deshalb zur Ermittlung seiner Zusammensetzung die bei diesen Verbindungen üblichen Untersuchungsmethoden eingeschlagen.

Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2.CH_2NH_2$.

20 Grm. Resedawurzelöl wurden mit concentrirter Salzsäure im Rohre eingeschlossen und einige Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen stinkende Gase (COS und H_2S); der Inhalt erstarrte zu einem Krystallbrei. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich daraus eine flüssige, nach Benzylamin riechende Base ab, welche mit Wasserdampf destillirt wurde. Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat hinterliess nach dem Eindampfen ein krystallinisches Chlorhydrat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 217° liegt.

Analyse des Chlorhydrats.

0,1638 Grm. Substanz gaben 0,3660 Grm. CO_2 und 0,1192 Grm. H_2O.
0,1476 Grm. Substanz gaben 0,1330 Grm. AgCl.
0,2216 Grm. Substanz gaben 0,2004 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_6H_4C_2H_4NH_2.HCl$:	Gefunden:	
C	60,93	60,94 %	—
H	7,63	8,08 „	—
Cl	22,50	22,37	22,30 %.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Phenyläthylaminchlorhydrats, sie ist augenscheinlich identisch mit dem von Fileti und Piccini[1]) und von Haushofer[2]) beschriebenen

[1]) Ber. 12, 1308, 1700.
[2]) JB. 1883, 703.

salzsauren Salz des Phenyläthylamins, denn der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nach den Angaben der genannten Autoren ebenfalls bei 217°.

Das Chlorhydrat giebt ein in Wasser und in Alkohol schwer lösliches Platindoppelsalz, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen, goldgelben, sehr beständigen Blättchen krystallisirt.

Platinbestimmung.

0,1846 Grm. hinterliessen 0,0556 Grm. Pt.
0,2930 Grm. hinterliessen 0,0878 Grm. Pt

	Berechnet für $(C_6H_4C_2H_4NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:	
Pt	29,89	30,13	29,96 %.

Mit Oxalsäureäthyläther vereinigt sich die freie Base augenblicklich zu dem Diphenyläthyloxamid, dessen Schmelzpunkt bei 186° gefunden wurde.

Die fast quantitativ verlaufende Umwandlung des Resedawurzelöles in Phenyläthylamin berechtigt zu dem Schluss, dass dieses Oel in seiner Hauptmenge aus Phenyläthylsenföl besteht. Durch die weiteren Untersuchungen wurde diese Vermuthung zur Gewissheit.

Phenyläthylsulfoharnstoff.

Wie oben erwähnt, geht das Resedawurzelöl beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak fast vollständig in einen schön krystallisirenden, bei 137° schmelzenden Körper über.

Diese Verbindung ist Phenyläthylsulfoharnstoff.

Schwefelbestimmung nach Carius.

1. 0,2320 Grm. Substanz lieferten 0,2980 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1934 Grm. Substanz lieferten 0,2436 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,1048 Grm. Substanz lieferten 0,1354 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $CS\begin{matrix}NHC_2H_4C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
S	17,77	17,64	17,62	17,75 %.

Phenyläthylharnstoff.

Wird der Sulfoharnstoff mit salpetersaurem Silber und Barytwasser einige Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt, so scheidet sich Schwefelsilber ab und aus der langsam erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt der Phenyläthylharnstoff in feinen, langen Nadeln.

Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben Spica's[1]) bei 111°—112° gefunden.

0,1315 Grm. Substanz gaben 0,3174 Grm. CO_2 und 0,0904 Grm. H_2O.

Berechnet für $CO(NHC_2H_4C_6H_5)(NH_2)$		Gefunden:
C	65,85	65,83 %
H	7,33	7,63 „ .

Bei der Oxydation des Harnstoffs mit übermangansaurem Kali wurde Benzoësäure erhalten, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 121° schmolz.

Nach den Angaben von Weith[2]) wird dem Phenylsenföl beim Erhitzen mit Kupferpulver Schwefel entzogen, es entsteht Benzonitril, welches beim Kochen mit Kalilauge Benzoësäure und Ammoniak giebt. Wir haben versucht, das Resedawurzelöl auf gleiche Weise zu entschwefeln, in der Erwartung, Phenylpropionitril und Phenylpropionsäure zu erhalten. Diese Versuche sind erfolglos geblieben.

Bei der Einwirkung von molekularem Kupfer oder Silber auf Resedawurzelöl entstanden zwar sowohl beim Kochen im offenen Gefäss, als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, kleine Mengen von Schwefelmetall, doch blieb stets die Hauptmenge des Oels unverändert, und die Darstellung des Nitrils gelang uns nicht.

Die mitgetheilten Ergebnisse der Untersuchung des Resedawurzelöls liessen zwar kaum einen Zweifel an dessen Identität mit dem normalen Phenyläthylsenföl $C_6H_5CH_2.CH_2NCS$, doch war es auffallend, dass wir für zwei der erhaltenen Derivate einen andern Schmelzpunkt gefunden hatten als Neubert[3]), welcher diese Verbindungen schon früher auf synthetischem Wege dargestellt hatte.

Neubert giebt für das Diphenyläthyloxamid den Schmelzpunkt 180°, für den Phenyläthylsulfoharnstoff 123° an, dagegen schmolzen unsere Präparate bei 186°, resp. 137°.

Zur Aufklärung dieses Widerspruchs waren weitere Versuche erforderlich, wir schritten deshalb zur

Synthese des Phenyläthylsenföls.

[1]) Gazz. chim. 9, 567.

[2]) Ber. 6, 212.

[3]) Das. 19, 1822 ff.

Neubert[1]) hat das Phenyläthylsenföl schon vor Jahren mit Hülfe der Hofmann'schen Synthese aus Phenyläthylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt, konnte aber wegen der geringen Ausbeute — aus 4 Grm. Base nur 0,4 Grm. Senföl — keine eingehende Untersuchung der Substanz vornehmen.

Wir haben zur synthetischen Gewinnung des Phenyläthylsenföls ebenfalls den von Neubert benutzten Weg eingeschlagen.

Als Ausgangsmaterial diente Zimmtsäure (aus Storax gewonnen), welche nach Popow[2]) mit Jodwasserstoffsäure zu Hydrozimmtsäure reducirt wurde. Der Siedepunkt der letzteren lag unter 10 Mm. Druck bei 157°. Schmelzp. 49°.

Aus dem Ammoniaksalz wurde das Amid, und aus diesem das Phenyläthylamin nach A. W. Hofmann[3]) dargestellt.

Die Base stimmt in allen ihren Eigenschaften mit dem aus dem Resedawurzelöl gewonnenen Amin überein. Mit Oxalsäureäthyläther gab sie das bei 186° schmelzende Oxamid, mit Salzsäure vereinigt sie sich zu dem schön krystallisirenden Chlorhydrat vom Schmelzp. 217°.

Die aus dem reinen, mehrfach umkrystallisirten Chlorhydrat regenerirte Base wurde mit Schwefelkohlenstoff nach A. W. Hofmann[4]) in das phenyläthylsulfocarbaminsaure Phenyläthylamin verwandelt, und dieses mit einer Lösung von Quecksilberchlorid erwärmt. Es bildet sich sofort ein charakteristisch nach Rettig riechendes Oel, welches mit Wasserdampf abdestillirt wurde.

Durch Ausschütteln des Destillats mit Petroläther und Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein schwach gelblich gefärbtes Oel erhalten, welches im Geruch vollkommen dem Resedawurzelöl gleicht. Mit alkoholischem Ammoniak ging das synthetische Phenyläthylsenföl glatt in einen Sulfoharnstoff über, welcher mit der von uns aus dem Resedawurzelöl gewonnenen Verbindung übereinstimmt, und wie diese bei 137° schmilzt.

Damit war auch der letzte Zweifel an der Identität des Resedawurzelöls mit dem Phenyläthylsenföl beseitigt.

---

[1]) Ber. 19, 1822 ff.
[2]) Zeitschr. Chem. 1865, 111.
[3]) Ber. 18, 2741. [4]) Das. 1, 169, 201.

Man hat bisher nur drei Vertreter der Klasse der Senföle aus Pflanzentheilen dargestellt. Sie finden sich theils fertig gebildet in den Wurzeln und Blättern, theils entstehen sie durch Einwirkung eiweissartiger Fermente auf Glycoside, welche in den Samen der betreffenden Pflanzen vorkommen.

Am weitesten verbreitet ist jedenfalls das Senföl par excellence, das Allylsenföl, welches aus den Samen des schwarzen Senfs (*Brassica nigra*), und aus den Samen von *Thlaspi arvense*[1]) und von *Alliaria officinalis*[2]) beim Behandeln mit warmem Wasser entsteht, und fertig gebildet im Meerrettig (*Armoracia sativa*)[3]) vorkommt. Das Isobutylsenföl wurde von A. W. Hofmann[4]) im Löffelkrautöl (*Cochlearia officin.*) aufgefunden. Das Sinalbinsenföl endlich wurde aus den Samen des weissen Senfs (*Sinapis alba*) durch Zerlegung des darin enthaltenen Glycosids Sinalbin gewonnen[5]) und von Salkowsky[6]) als Paraoxybenzylsenföl, $C_6H_4\overset{OH\,(1)}{\underset{NCS\,(4)}{}}$, erkannt.

Das Phenyläthylsenföl ist noch nicht als Pflanzenbestandtheil beobachtet worden, dagegen wurde das entsprechende Nitril, das Phenylpropionitril, schon vor Jahren von A. W. Hofman[7]) als Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Brunnenkresse (*Nasturtium officin.*) erkannt.

Der charakteristische Rettiggeruch des Resedawurzelöls brachte uns auf die Vermuthung, dass der riechende Bestandtheil des gewöhnlichen schwarzen Rettigs vielleicht ebenfalls Phenyläthylsenföl oder eine ihm nahe stehende Verbindung sei. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu erweisen, wurden 75 Kgrm. Rettig zerstampft und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein übelriechendes Wasser erhalten wurde, welchem durch Ausschütteln mit Petroläther einige Gramm Oel entzogen werden konnten. Der Geruch desselben war sehr unangenehm, an Kohlrüben, nicht aber an Rettig erinnernd. Mit

---

[1]) Ann. Phys. 58, 36.
[2]) Wertheim, Ann. Chem. 52, 52.
[3]) Hubaska, das. 57, 153.
[4]) Ber. 7, 508.
[5]) Will u. Laubenheimer, Ann. Chem. 199, 150.
[6]) Ber. 22, 2137. [7]) Das. 7, 520.

Ammoniak reagirt das Oel nicht, zu einer eingehenden Untersuchung war die gewonnene Menge zu gering. Wahrscheinlich tritt bei der Destillation des Rettigs Zersetzung ein; auch Pless, welcher die Darstellung des Rettigöls versucht hat, giebt an, dass das gewonnene Produkt nicht mehr den charakteristischen Geruch des Rettigs besitze.

Wir werden versuchen, den riechenden Bestandtheil des Rettigs auf einem anderen Wege zu gewinnen.

Zwei neue Laboratoriumsapparate;

von

H. Loesner.

1. Rührwerk. (Siehe Fig. 1.)

Dieser kleine Apparat dient zum Mischen von Flüssigkeiten unter einander oder mit festen Stoffen. Seine Form erlaubt die Einführung in kleine, enghalsige Kolben und lässt sich daher sehr gut zu Arbeiten unter Rückfluss verwenden.

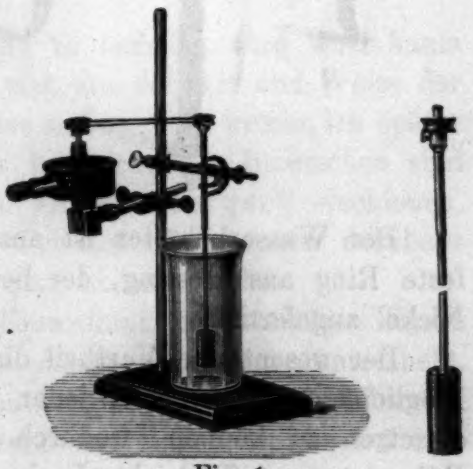


Fig. 1.

Der Rührer besteht im Wesentlichen aus einer kleinen, cylindrischen Schleudertrommel mit durchlöchertem Boden, welche an einem Stab befestigt ist und durch eine Turbine in schnelle Rotation versetzt wird. Die Wirkung ist leicht ersichtich. Die Flüssigkeitsmoleküle werden nach aussen geschleudert und gleichzeitig von oben und unten von der Trommel angesaugt. Dadurch entsteht eine doppelte kreisförmige Bewegung der Flüssigkeit und in kurzer Zeit eine äusserst innige Mischung der zu verarbeitenden Körper. Der Apparat wird aus Metall,

ausserdem aus Porzellan mit emaillirtem Eisenstab hergestellt. Die Metallrührer, selbst die eisernen sind für die meisten Zwecke recht gut verwerthbar. Sie bieten ausserdem den grossen Vortheil, dass man dicht schliessende Lager in einen Kork einführen kann.

2. Wasserbad.

Fig. 2 und 3 zeigen ein neues Wasserbad mit verstellbarem Ring. Der Ring besteht aus einem festen und einem beweglichen Theil, welcher beliebig verstellt werden kann. Die Construction ist die der bekannten Irisblende.

Fig. 2.

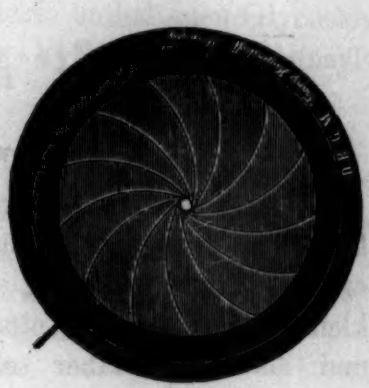


Fig. 3.

Der Wasserbehälter ist aus emaillirtem Eisenblech, der feste Ring aus Messing, der bewegliche aus Aluminium oder Nickel angefertigt.

Der wesentliche Vortheil dieses Apparates besteht in der Möglichkeit, Schalen in jeder beliebigen Höhe und Grösse einsetzen zu können, wodurch sich die oft höchst störende Efflorescenz auf's leichteste in bekannter Weise vermeiden lässt.[1])

[1]) Die obigen Apparate sind gesetzlich geschützt. — Den Verkauf hat die Firma Franz Huggershoff in Leipzig übernommen.

Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen;

von

H. Loesner.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht ausgeführt, die Reaction aufzuklären, welche bei der Reduction von Nitrokörpern stattfindet. Speciell wollte ich prüfen, wie weit es möglich sei, mittelst irgend eines der bekannten Reductionsmittel 1 Atom Sauerstoff nach dem andern zu reduciren. Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Nitrokörpern mit den verschiedensten Reagentien behandelt. Es hat sich im Allgemeinen ergeben, dass jedes Reductionsmittel, ganz gleichgültig, ob dieses oder der Nitrokörper im Ueberschuss ist, stets vorwiegend ein und dasselbe Reductionsprodukt liefert. So entsteht bei der Behandlung von Nitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure stets Anilin, ganz einerlei in welchen Verhältnissen die Reagentien auf einander einwirken. Diese und ähnliche Erscheinungen beruhen jedenfalls darauf, dass sich zunächst Condensationsprodukte bilden, welche sich dann weiter umsetzen.

Die Condensationsprodukte zu isoliren, wird wohl kaum möglich sein; dagegen lassen sich aus der Art und Weise der Umsetzung gewisse Rückschlüsse ziehen, über welche ich später noch Genaueres zu berichten beabsichtige. Inzwischen sind die Arbeiten von Wohl[1]) und von Bamberger[2]) erschienen, in welchen bewiesen wird, dass der Reductionsprocess durchaus nicht so einfach verläuft, als man bisher annahm.

Zunächst habe ich die Einwirkung der arsenigen Säure und ihrer Salze, sowie die der phosphorigen Säure untersucht. Die freie arsenige, die phosphorige Säure, sowie die Salze der letzteren wirken nicht reducirend auf Nitrobenzol und Nitrobenzoësäure.

Dagegen wirken die Salze der arsenigen Säure, wie bereits von Wöhler für Nitrobenzol festgestellt wurde, stark reducirend.[3]) Wöhler hat bei der Reduction von Nitrobenzol

[1]) Ber. **27**, 1432, 1815. [2]) Das. S. 1347.

[3]) Ann. Chem. **102**, 129.

mit arseniger Säure Anilin erhalten. Ich habe den Versuch wiederholt ausgeführt und gefunden, dass in stark alkalischer Lösung zwar Anilin entsteht, das Hauptprodukt der Reaction dagegen Azoxybenzol ist. Wendet man ein Salz von der Zusammensetzung $As\begin{cases}(ONa)_2\\OH\end{cases}$ an, so erhält man ausschliesslich Azoxybenzol. m- und p-Nitrobenzoësäure, sowie m-Nitrobenzolsulfosäure werden glatt zu Azoxysäuren reducirt. Aus p-Nitrotoluol entsteht hauptsächlich p-Toluidin; bei Nitrophenol und Nitronaphtalin konnte kein einheitliches Produkt isolirt werden. Ganz besonders hervorzuheben ist das Verhalten der Orthonitroverbindungen, welche mit arsenigsauren Alkalien überhaupt nicht reagiren. Dieser Umstand ermöglicht es, Orthonitroverbindungen rein darzustellen. Es wurde so aus käuflichem Orthonitrotoluol das chemisch reine mit Leichtigkeit isolirt.

Darstellung von Azoxybenzol.[1])

25 Grm. Nitrobenzol (2 Mol.), 30 Grm. arsenige Säure (1 Mol.), 40 Grm. Aetznatron (9 Mol.) und 400 Grm. Wasser, entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_5NO_2 + 3AsO_3Na_3 = C_6H_5N\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}NC_6H_5 + 3AsO(ONa)_3$$

werden in einem mit Rückflusskühler und kleinem Rührwerk versehenen Kolben 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Oel durch Filtration oder im Scheidetrichter von der Lösung des arsensauren Natrons getrennt, mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht zuerst etwas unverändertes Nitrobenzol über, dann Azoxybenzol, welches so vollkommen rein erhalten wird; Azobenzol bildet sich nur spurenweise.

Nimmt man anstatt 9 Mol. Aetznatron nur 6 Mol., so geht die Reaction etwas langsamer vor sich, man erhält aber ebenfalls Azoxybenzol und fast kein Anilin. Ausbeute: 60 % bis 70 % der Theorie.

---

[1]) D.R.P. Nr. 77563.

Das erhaltene Azoxybenzol war mit dem auf dem bisherigen Wege erhaltenen in jeder Beziehung identisch. Es ist in reinem Zustand rein gelb, Reductionsmitteln gegenüber sehr beständig und wird von arsenigsauren Alkalien nicht weiter reducirt. Die Angabe, dass bei der Behandlung von Azoxybenzol mit schwefliger Säure Benzidin entsteht, kann ich nicht bestätigen. Ich habe schweflige Säure sowohl in alkoholischer als wässriger Lösung auf Azoxybenzol, vergleichsweise auch auf Azobenzol, einwirken lassen, aber in keinem Falle Benzidin erhalten. Beide Körper werden von schwefliger Säure nicht verändert.

m-Azoxybenzoësäure.

Diese Säure wird am besten dargestellt durch Erhitzen des Natriumsalzes der m-Nitrobenzoësäure mit arsenigsaurem Natrium in wässriger Lösung. Aus dem Reactionsprodukt wird die freie Säure mittelst Salzsäure gefällt, und mit verdünnten Mineralsäuren heiss ausgewaschen. Zur Reindarstellung der Azoxyverbindung wird dieselbe in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, und die Säure nochmals mittelst Salzsäure gefällt.

Bei Verwendung von Aetzkali anstatt Aetznatron entsteht in geringen Mengen Azobenzoësäure.

p-Azoxybenzoësäure, $(4)HOOCC_6H_5\overset{(1)}{N}-\overset{(1)}{N}C_6H_5COOH(4)$.

$$\underset{\diagdown\!\diagup}{O}$$

Diese bisher unbekannte Säure wird wie die m-Verbindung erhalten. Die verschiedenen Stadien der Reduction lassen sich hierbei sehr gut beohachten, trotzdem gelang es nicht, die Zwischenprodukte zu isoliren. Versetzt man die Lösung von p-nitrobenzoësaurem Natrium (13 Grm. in 50 Grm. Wasser) mit einer solchen von arsenigsaurem Natrium (40 Grm. in 200 Ccm. Wasser) und erwärmt vorsichtig bis ca. 50°, so erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, bestehend in einem Doppelsalz der beiden Säuren; wird weiter erwärmt, so tritt allmählich Lösung ein, und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit tief dunkel.

Die p-Azoxybenzoësäure ist der m-Verbindung sehr ähnlich, sie bildet ein gelbes, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, unlösliches amorphes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Die Reindarstellung ist infolge ihrer amorphen Beschaffenheit ziemlich schwierig. Zum Zweck der Analyse wurde eine Probe durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt.

0,2463 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,5252 Grm. CO_2 und 0,1032 Grm. H_2O.

0,3380 Grm. Substanz lieferten 29,4 Ccm. N bei 19° und 757 Mm. Druck.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Azoyxverbind.	Azoverbind.	1.	2.
C	58,74 %	62,21 %	58,14 %	—
H	3,49 „	3,70 „	4,63 „	—
N	9,79 „	10,37 „	—	9,94 %
O	27,98 „	23,70 „	—	—.
	100,00 %	100,00 %.		

Die Salze der Säure sind meistens gefärbt und mit Ausnahme des Ammonsalzes wenig charakteristisch. Letzteres ist in kaltem Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und schwach krystallinisch.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

0,1880 Grm. Substanz gaben 28,8 Ccm. N bei 15° und 757 Mm. Druck.

	Berechnet für		Gefunden:
	azoxybenzoës.	azobenzoës.	
	Ammon:		
N	17,50 %	18,42 %	17,87 %.

m-Azoxybenzoldisulfosaures Kalium.

Man reducirt das Kaliumsalz der Nitrobenzoldisulfosäure, wie oben angegeben, fällt mittelst Chlorcalcium oder Chlorbaryum die Arsensäure, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne und entzieht dem Rückstand das azoxybenzoldisulfosaure Kalium mit heissem Alkohol.

Chemisch reines Orthonitrotoluol.[1])

Wie bereits erwähnt, besitzen o-Nitrokörper die merkwürdige Eigenschaft, von arsenigsauren Alkalien nicht angegriffen zu werden. Wird gewöhnliches, käufliches o-Nitrotoluol mit wässrigen Lösungen derselben erhitzt, so färbt es sich dunkelgelb. Das Oel, welches nach der Reduction hauptsächlich p-Toluidin neben geringen Quantitäten Azoxyverbindungen als Verunreinigung enthält, wird mit Salzsäure mehrmals durchgeschüttelt, schliesslich mit Wasserdämpfen übergetrieben und das farblose Destillat für sich aufgefangen. Dasselbe ist die reine Orthoverbindung.

Dieser Process eignet sich daher vorzüglich zur Reindarstellung sowohl als zur Erkennung von orthosubstituirten Nitrokörpern.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLV. Die sogenannte Stereochemie des Stickstoffs und J. H. van't Hoff;

von

Ad. Claus.

In der neuerdings erschienenen zweiten Auflage seines Buches über „die Lagerung der Atome im Raum“ hat van't Hoff von Seite 127 an ein neues Kapitel unter dem Titel: „*Stereochemie der Stickstoffverbindungen*“ aufgenommen. Nach einigen kurzen, allgemein einleitenden Sätzen ist auf Seite 128 speciell zu der Klasse der Oxime übergegangen und den Beziehungen dieser „dreiwerthigen Stickstoff, doppelt an Kohlenstoff gebunden“ enthaltenden Verbindungen mit folgenden Worten Ausdruck gegeben:

„Die erste auffallende Isomerie bei Stickstoffderivaten, welche auf stereochemische Verhältnisse hinwies, war die bei den Oximen, bei welchen bekanntlich die Gruppirung:

C=NOH

[1]) D.R.P. Nr. 78002.

eine Rolle spielt. Es stellte sich dabei heraus, dass ganz allgemein Isomerie auftritt, wenn die an Kohlenstoff gebundenen Gruppen verschieden sind, wie u. s. w.

Den bis heute experimentell festgestellten Thatsachen gegenüber kann die in dem letzten Satz von van't Hoff ausgesprochene These wenigstens in dieser allgemeinen Fassung nicht als gerechtfertigt erscheinen, denn von den Oximen der gemischt-fettaromatischen Ketone — d. h. von denjenigen Oximen, in welchen die eine dieser an den Oximkohlenstoff gebundenen Gruppen ein fetter, die andere ein aromatischer Kohlenwasserstoff-Rest ist, — hat bekanntlich auch nicht ein einziges in zwei isomeren Formen erhalten werden können. — Auch handelt es sich dabei nicht etwa um den einen oder anderen vereinzelten Ausnahmsfall, sondern ebenso allgemein, wie für die asymmetrischen aromatischen Ketoxime das Auftreten in zwei Modificationen constatirt worden ist, ebenso allgemein trifft das Letztere für die fettaromatischen Ketoxime nicht zu; und wenn von dem Verfasser der „Lagerung im Raume" auf die in der zweiten Auflage Seite 128 zusammengestellte Tabelle aller bisher in zwei Formen erhaltener Oxime und die Anzahl derselben — es sind genau 30 — wie es scheint ein besonderes Gewicht gelegt worden ist, so lässt sich dem schon allein aus den von mir veröffentlichten Untersuchungen[1]) eine mindestens gleiche Anzahl von Oximen entgegenstellen, für welche sich entsprechende Isomerieerscheinungen nicht constatiren lassen.

Auf dieses rein thatsächliche Verhältniss habe ich van't Hoff im verflossenen Sommer gleich nach dem Erscheinen der zweiten Auflage seines Buches privatim aufmerksam gemacht in der Absicht, so die nach meiner Ansicht unvermeidliche Berichtigung des oben citirten Ausspruchs:

„es habe sich herausgestellt, dass ganz allgemein Isomerie auftritt, wenn die an Kohlenstoff gebundenen Gruppen verschieden sind" —

im Interesse der Sache unter der Hand zu veranlassen. — Zu meinem Bedauern habe ich diese Absicht jedoch nicht erreicht.

[1]) In diesem Journal, hauptsächlich in den Bänden 46 u. 47.

Vielmehr lehnt van't Hoff ein Versehen seinerseits entschieden ab und sucht die Berechtigung seines Ausspruches mit der „von ihm Seite 128—130 mitgetheilten Meinung" zu begründen,

„die darauf hinauskommt, dass Abwesenheit von erwarteten Oximen X. Y. CNOH der geringen Stabilität des einen zuzuschreiben sei." „Selbstverständlich"

fährt van't Hoff in seinem Antwortschreiben an mich dann wörtlich fort:

„kann ich mich irren und für Jedermann kommt das »ganz allgemein« zu etwas verschiedener Zeit. Beim Wort genommen, ist es niemals der Fall und etwas Persönliches bleibt immer dabei, dem ich als Gegengift die vollständige Thatsachentabelle und die Bemerkung auf Seite 135 (über das Phenylmethyl-Ketoxim) beigegeben habe. Etwas mehr und es wäre Verschweigen der Ueberzeugung, und dann wozu das auch? — Soviel ich sehe, kann ich also meinerseits Nichts thun u. s. w. u. s. w." —

Was zunächst die „vollständige Thatsachentabelle" auf Seite 128—129 anbetrifft, die van't Hoff als Gegengewicht gegen das Persönliche in seinen Ausführungen hervorhebt, so habe ich bereits oben gezeigt, dass diese Tabelle nur in einer bestimmten Richtung als „vollständig" bezeichnet werden kann, dass sie nur einseitig denjenigen Fällen Rechnung trägt, in welchen Isomerie nachgewiesen ist, dass sie dagegen die zur Beurtheilung dieser Frage mindestens ebenso wichtige Thatsache, nach der für eine ganze grosse Gruppe von asymmetrischen Ketoximen die Isomerie ebenso allgemein nicht auftritt, unberücksichtigt lässt.

In noch eigenthümlicherem Licht aber erscheint bei genauerer Betrachtung die „Bemerkung auf Seite 135", auf welche weiter verwiesen ist. Dieselbe findet sich in van't Hoff's neuer Auflage in die theoretischen Betrachtungen über die „optische Isomerie" bei quaternären Ammoniumverbindungen eingeflochten, und der Verfasser sucht hier die für diese Verbindungen bekanntlich von Le Bel entwickelte Idee, dass, wenn die substituirenden Gruppen kleiner (also Methyl, Aethyl, Propyl) sind, die betreffende Isomerie nicht auftritt,

„wohl infolge einer intramolekularen Umwandlung, die eben durch die Beweglichkeit der kleineren Gruppen begünstigt wird", — auf die Oxime auszudehnen mit den Worten:

„Dasselbe zeigt sich auch bei den Oximen: das Aethylaldoxim wandelt sich leicht um, und bei den Ketoximen fehlen, wohl aus denselben Gründen, die einfachsten Glieder, wie z. B. Phenylmethylketoxim." —

Offenbar gehört der in dieser Bemerkung kund gegebene Gedankengang zu dem Schwächsten und Unhaltbarsten, was diese Richtung der sogenannten Stereochemie geleistet hat, und eben diese Bemerkung ist es hauptsächlich gewesen, die mich zu der seiner Zeit gegen van't Hoff geäusserten Vermuthung veranlasst hat, ob nicht die von ihm neuerdings in seinem Buche entwickelten Ansichten über die Stereochemie der Oxime auf einem Versehen beruhten.

Denn — ohne hier auf die Besprechung der Le Bel'schen Hypothese selbst hinsichtlich des ihr zur Grundlage dienenden experimentellen Materials einzugehen — in den betreffenden quaternären Ammoniumverbindungen handelt es sich jedenfalls um vier an ein fünfwerthiges Stickstoffatom gebundene Alkylreste und es ist ohne Weiteres die Erklärung verständlich, wie gewisse Lagerungen, die sich aus der Annahme verschiedenwerthiger Valenzen für das Stickstoffatom theoretisch bei ungleichartigen Alkylresten ableiten, infolge der leichten Beweglichkeit von zweien oder mehreren der letzteren nicht stabil werden und daher nicht in den entsprechenden isomeren Formen repräsentirt erscheinen können. — Wie sich aber „Dasselbe" bei den fettaromatischen Ketoximen, z. B. beim Phenylmethylketoxim „zeigen soll", das dürfte weniger zu verstehen sein, denn bei diesen Verbindungen handelt es sich weder um an die Valenzen des Stickstoffatomes gebundene, noch überhaupt um mehrere, eventuell leicht bewegliche Alkylreste, sondern in jedem Falle nur um einen einzelnen Alkylrest, welcher aber an Kohlenstoff, nämlich an den Carbonylkohlenstoff des Ketoximes, gebunden ist. Wollte man nun zu Gunsten dieser Idee selbst noch die weitere ganz neue Hypothese gelten lassen, dass auch den an Kohlenstoff gebundenen, kleineren Alkylgruppen unter diesen Umständen eine derartige hervor-

ragende Beweglichkeit zuzuschreiben sei, so wäre schliesslich für die Gewinnung eines wirklichen Verständnisses mit einer solchen einseitigen Fähigkeit erst recht nichts zu erreichen.

Aber noch ein zweiter Gesichtspunkt ist es, der sich sofort gegen den Grundgedanken dieser ganzen van't Hoff'schen Annahme in schlagendster Weise principiell geltend macht. Wenn nämlich die kleineren Alkylreste infolge der ihnen als kleinen Gruppen eigenen grösseren Beweglichkeit die Ursache dafür sein sollen, dass gewisse Isomerieformen bei den einfachsten Ketoximen nicht stabil werden, also nicht beobachtet werden können, dann muss doch mindestens der gleiche Effect erwartet werden, wenn an die Stelle von derartigen organischen Gruppen gar das unter allen Umständen doch als beweglicher anzunehmende Wasserstoffatom tritt. Wie soll aber mit dieser Ueberlegung die Thatsache vereinbar sein, dass — mögen auch einige Aldoxim-Formen wenig beständig sein — doch thatsächlich für die Aldoxime im Allgemeinen beide Isomerie-Formen existenzfähig und zum guten Theil auch bekannt sind, während die entsprechenden, an Stelle des Aldehydwasserstoffs die von Methyl bis zu Isobutyl aufwärts steigenden Alkylgruppen enthaltenden Ketoxime notorisch nur je in einer einzigen Form existiren?!

Mit diesem letzteren Einwurf ist denn endlich zugleich noch ein dritter, vielleicht der wichtigste Punkt erreicht, welcher die neue Theorie van't Hoff's hinfällig macht. Denn es ist ein thatsächlicher Irrthum, wenn dieselbe von der Voraussetzung ausgeht, dass von den fettaromatischen Ketoximen es nur die „einfachsten Glieder wie Phenylmethylketoxim" seien, welche der Isomerie entbehren. — Im Gegentheil gerade für die Isobutylgruppe, also gerade für diejenige Gruppe, mit der doch nach den Annahmen der Le Bel'schen Ammoniumstereochemie bereits die Grenze der leichtbeweglichen, kleinen Gruppen überschritten sein soll, sind schon vor länger als 2 Jahren zwei gemischte Ketoxime beschrieben, nämlich:

Isobutyl-p-Isocymyl-Ketoxim[1])

und

Isobutyl-Phenyl-Ketoxim[2]),

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 489. [2]) Das. S. 491.

von denen das erstere, wie alle derartigen, einen Cymylrest enthaltenden Ketoxime, nur in Form eines hellgelben, dickflüssigen Oeles erhalten wird, das zweite dagegen in grossen, farblosen Säulen vom Schmelzp. 74° krystallisirt.

Für beide Ketoxime ist, abgesehen von den vergeblichen Versuchen, eine zweite Modification derselben direct in Substanz darzustellen, die Nichtexistenz einer solchen (wie bei allen, bis jetzt untersuchten fettaromatischen Ketoximen) am sichersten dadurch festgestellt, dass es mit den verschiedensten Präparaten der verschiedensten Reinigungsphasen kein Mal gelungen ist, ein anderes Produkt der sogen. Beckmann'schen Umlagerung zu erhalten, als das entsprechende Fettsäure-Anilid. — Namentlich mit dem leicht zu erhaltenden Isobutylphenylketoxim sind diese Untersuchungen wiederholt ausgeführt worden. Doch wie es dabei niemals möglich war, ein anderes Umlagerungsprodukt als Isovaleryl-Anilid zu isoliren, so zeigten sich auch die, nur in der bescheidenen Absicht, aus dem Umlagerungsprodukt bei der Zersetzung etwa entstandene Benzoësäure wenigstens qualitativ zum Nachweis zu bringen, angestellten Versuche stets von durchaus negativem Erfolg begleitet. — Und damit dürfte denn wohl auch in experimenteller Hinsicht[1]) die Frage, soweit sie zunächst actuell geworden ist, ihre Erledigung gefunden haben.

Wenn ich entgegen meiner ursprünglichen Absicht mich doch veranlasst gefunden habe, den neu aufgenommenen Abschnitt über die Stereochemie bei Stickstoffverbindungen in van't Hoff's Buch der vorstehenden abfälligen Kritik zu unterziehen, so sind es verschiedene, leichtverständliche Gründe gewesen, die mich dazu bewogen haben. Der Hauptanstoss ist jedenfalls schliesslich durch die verschiedenen, mannigfaltigen Recensionen gegeben worden, in denen so ziemlich ausnahmslos ohne Weiteres, d. h. ohne jedes Eingehen auf eine sachliche Besprechung, die neuen Kapitel über den Stickstoff

[1]) Beiläufig sei hier erwähnt, dass eine Reihe weiterer Untersuchungen, für welche namentlich auch gemischte Ketoxime mit kohlenstoffreicheren Alkylen zugänglich gemacht sind, sich gegenwärtig in meinem Laboratorium in Ausführung befinden.

als die natürliche Fortsetzung und gewissermassen als die selbstverständliche Ergänzung der alten Auflage aufgefasst und begrüsst werden. Mag man von derartigen Recensionen halten, was man will, immerhin werden dieselben in weiteren Kreisen nicht ganz ohne jeden Einfluss verlaufen, sondern den allgemeinen Eindruck zu hinterlassen geeignet sein, als ob nach einem sachkundigen Urtheil diese hier zum ersten Mal versuchten, durchaus hypothetischen Speculationen über die Isomeriebeziehungen bei den Oximen irgendwie mit den Grundsätzen, wie sie den ersten Theil des Buches beherrschen, zu identificiren, resp. denselben als gleichwerthig an die Seite zu setzen seien. Damit aber erwächst bei der anerkannt hervorragenden Bedeutung, welche schon die erste Auflage von van't Hoff's Buch wohl vornehmlich auf Grund der ebenso gewandten und klaren, wie ruhigen und sachgemässen Darstellung erlangt hat, unserer Wissenschaft für ihre fernere Entwicklung eine ernste Gefahr, der durch rückhaltlose Kritik dieses neuen Abschnittes mit Entschiedenheit entgegenzutreten um so dringender nöthig erscheinen musste, je allgemeinere Anerkennung andererseits auch in dieser zweiten Auflage wieder der erste Theil wegen der genannten Vorzüge mit Recht zu beanspruchen hat.

Auf die zahlreichen, verschiedenen Bedenken, die sich gegenüber der summarischen Auffassung aller Oximisomerien als stereomer geltend machen müssen und auch zur Geltung gebracht sind, hier noch einmal zurückzukommen, kann ich mir wohl ersparen, scheint doch die wichtigste Grundanschauung, die mir von Anfang an bei allen derartigen Betrachtungen als Richtschnur gedient hat, sich neuerdings endlich weiter und weiter Anerkennung zu erzwingen, — die Grundanschauung nämlich, „dass zur Erklärung solcher Isomerieen, die durch chemisch principiell verschiedene Eigenschaften der Isomeren charakterisirt sind, die Annahme von nur stereometrischen Unterschieden in der Constitution der letzteren nicht hinreichend ist".

Nur eine Betrachtung noch über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und bestimmten Eigenschaften bei gewissen Oximklassen, eine Betrachtung, die ganz besonders zur

Klarlegung der einschlägigen Verhältnisse geeignet ist, dürfte gerade hier am wenigsten unterlassen werden.

Wenn man nämlich, um die Isomerieerscheinungen möglichst ungetrübt verfolgen zu können, nur von den einfachsten Oximen, d. h. „einfachst" in dem Sinne, dass an ihrer Bildung, abgesehen von dem Oximrest, nur Kohlenstoff und Wasserstoff betheiligt ist, die asymmetrischen Verbindungen auswählt und klassificirt, so erhält man folgende vier Hauptgruppen:

1. Die Aldoxime,
2. Die asymmetrischen fetten Ketoxime,
3. Die gemischt-fettaromatischen Ketoxime,
4. Die asymmetrischen aromatischen Ketoxime.

In der ersten Klasse scheint es für gewisse Gruppeneigenschaften gleichgültig zu sein, ob der Kohlenwasserstoffrest ein aromatischer oder ein fetter Complex ist. Beide Arten von Aldoximen scheinen — soweit bis jetzt nach dem freilich noch spärlichen experimentellen Material geurtheilt werden kann — in je zwei isomeren Modificationen dargestellt werden zu können, von denen immer die eine der Wasserabspaltung unter Nitrilbildung fähig, die andere aber der gleichen chemischen Umsetzung nicht (oder nur viel schwieriger?) zugänglich ist.

In der zweiten Klasse von Verbindungen ist bis heute noch keine in zwei isomeren Formen erhalten worden. Bei der Beckmann'schen Umlagerung dagegen entstehen allgemein die beiden möglichen Säure-Alkylamine nebeneinander, und zwar ihren Mengen nach, je nach den Umständen in wechselndem Verhältniss, ohne dass sich jedoch in letzterer Beziehung eine bestimmte Gesetzmässigkeit hat constatiren lassen.

Die Glieder der dritten Gruppe, die fettaromatischen Ketoxime zeigen die einfachsten Verhältnisse. Sie existiren alle nur in einer Form[1]) und lassen bei der Beckmann'schen Umlagerung immer nur das ihnen entsprechende Fett-

[1]) Dass, falls in einem Kohlenwasserstoffrest irgend eines dieser Oxime asymmetrischer Kohlenstoff vorhanden ist, eventuell optisch isomere Formen zu erwarten sind, bedarf keiner besonderen Ausführung.

säure-Anilid entstehen und nicht das isomere Alkylamid der aromatischen Säure.

Von der vierten Gruppe endlich kann jedes Glied, also jedes asymmetrische aromatische Ketoxim, in zwei isomeren Modificationen erhalten werden, und an jede dieser zwei Formen ist jedesmal bei der Beckmann'schen Umlagung die Bildung nur des einen bestimmten von den zwei möglichen Säure-Aniliden gebunden.

Sucht man aus diesen im Vorstehenden kurz zusammengestellten Relationen zwischen Zusammensetzung und Umlagerungs- sowie Isomerie-Erscheinungen zu einer allgemeinen Schlussfolgerung zu gelangen, so zeigt sich zunächst, dass im Gegensatz zu der bereits oben für die Aldoxime hervorgehobenen Thatsache: für die fetten wie für die aromatischen Aldehyde dem Princip nach gleiche Reactionserscheinungen bei ihren Oximen, bei den Ketonen die Natur der Kohlenwasserstoffgruppen — ob fett, ob aromatisch — für die Eigenschaften ihrer Oxime nicht gleichgültig, sondern von entscheidender Bedeutung ist. — Denn wenn man davon ausgeht, dass die asymmetrischen Ketoxime mit zwei fetten Alkylresten, obgleich sie nur in einer Form existiren, doch beiden möglichen Umlagerungen zugleich anheimfallen, d. h. beide isomere Säure-Alkylamine nebeneinander entstehen lassen; und damit zusammenhält, dass mit dem Eintritt von einer aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe an die Stelle des einen Alkyles zwar die Existenzfähigkeit in nur einer Form für das gemischtfettaromatische Ketoxim unverändert bleibt, die Umlagerungsfähigkeit desselben aber damit auch auf nur eines der beiden a priori möglichen Produkte, und zwar auf das Fettsäure-Anilid, beschränkt wird, — so folgt daraus unmittelbar der Schluss, dass für den Verlauf des chemischen Vorgangs bei der Umlagerung der Oximstickstoff von dem aromatischen Rest in einer ganz anderen Weise fixirt erscheinen muss, wie von einem Alkylrest. Zieht man nun weiter in Betracht, dass durch das Vorhandensein einer zweiten, von der ersten verschiedenen, aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe in dem Ketonmolekül für ein solches asymmetrisches aromatisches Ketoxim die Existenzfähigkeit von zwei Formen regelmässig

bedingt ist, von denen bei der Umlagerung ganz präcise jeder immer nur das eine und immer nur dasselbe von den beiden isomeren Säure-Aniliden correspondirt, so wird man wohl als natürlichste Erklärung anzunehmen haben, dass auch schon in den beiden isomeren Oximmodificationen selbst in jeder diejenige nähere chemische Beziehung zwischen dem Stickstoff und dem betreffenden einen aromatischen Rest repräsentirt ist, welche in der chemischen Constitution des aus ihr entstehenden Anilids ihren Ausdruck findet. In den fettaromatischen Ketoximen steht der Stickstoff in dieser näheren chemischen Beziehung immer nur zu demselben einzig vorhandenen aromatischen Rest, und daher nur die eine Form des Oxims und nur die eine Möglichkeit der Umlagerung. In den Ketonen mit zwei Alkylresten dagegen fehlt eine derartige chemische Beziehung des Oximstickstoffs ganz — und daher bei den asymmetrischen Oximen dieser Ketonklasse die gleichzeitige Bildung beider Umlagerungsprodukte aus ein und derselben Oximform.

Freiburg i. B., November 1894.

Berichtigung.

Bd. 50. S. 384 Zle. 1 von oben lautet die Formel:

$$Cr(CHO_2)_3 . 2[Cr(CHO_2)_2OH].$$

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1894.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **49** und **50.**

Sachregister.

Aceton, über Ketoderivate des A.s (J. W. Brühl) **50**, 197; Pseudoformen des A.s S. 202.

Acetonitril, üb. Tribrom-A. u. einige Abkömmlinge des polymeren Trichlor-A.s (C. Broche) **50**, 97.

Acetylendicarbonsäureäther, Addition von A. zu Natriummalonsäureäther u. zu Natriumäthenyltricarbonsäureäther (A. Michael) **49**, 20, 21.

Acetylglutarsäureester, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf A. (G. Baldracco) **49**, 196.

Aethylencyanid, Einwirkung von Aldehyden auf Ae. (C. Bechert) **50**, 1.

Aldehyde, Condensation von A.n mit α-Naphtohydrochinon u. α-Naphtochinon (J. Wurgaft). Vorl. Mittheil. **49**, 551; über die Condensation von A.n u. Cyaniden (C. Bechert) **50**, 1.

Allylmethyläthylcarbinol, über A. u. das daraus sich bildende Heptylglycerin (N. Saytzeff) **49**, 49.

Allylmethylhexylcarbinol, über A. u. das sich daraus bildende Hendecatylglycerin (A. Bojanus) **49**, 52.

Aminsäuren, über die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger A. (F. Stohmann u. H. Langbein) **49**, 483.

Anthranilsäure, zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten A.n (W. Wielandt). Vorl. Mitth. **49**, 319.

Auramin, über Abkömmlinge des A.s (J. Finckh u. M. Schwimmer) **50**, 401; p-Amidophenyl-A. S. 403; Acetylverbindungen des p-Amidophenyl-A. S. 407 ff.; Benzoylverbindungen des p-Amidophenyl-A. S. 415; Phenylsenföl-p-Amidophenyl-A. S. 420; p-Phenylendi-A. S. 421; o-Amidophenyl-A. S. 424; Acetyl- u. Benzoylverb. des o-Amidophenyl-A. S. 426; o-Phenylendi-A. S. 429; Senföl-A.e S. 435 ff.

Azide, Hydr-A. u. A. organischer Säuren (Th. Curtius u. M. Dedichen) **50**, 275, 295.

Azocyanessigester, Benzol-A. (F. Krückeberg) **49**, 323; o-Toluol-A. S. 343; p-Toluol-A. S. 346; m-Xylol-A. S. 347; Pseudocumol-A. S. 348.

Base $C_9H_{16}N_2$ aus Cyanurtriäthyl (J. Tröger) **50**, 451.

Behensäure, zur Geschichte der B. (S. Talanzeff) **50**, 71; über die Constitution der Oxy-B. (Keto-B.) (M. Fileti u. G. Baldracco) **50**, 378.

Benzalaceton, Addition von B. zu Natriummalonsäureäther (A. Michael) **49**, 23.

Benzhydrazid, über B. (G. Struve) **50**, 295.

Benzoësäureanhydrid, über Darstellung von B. (A. Deninger) **50**, 479.

Benzol, neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des B.s (J. W. Brühl) **49**, 201; allgemeine Uebersicht der physikalischen u. chemischen Resultate S.

206; neue Beobachtungen S. 239; die physikalischen Constanten des Hexamethylens S. 242; volumetrische u. spectrometrische Untersuchungen S. 249; thermochemische Untersuchungen S. 260; Berichtigung hierzu S. 503; über die Constitution des B.s (A. Claus) **49**, 505; Einw. von Hydrazinhydrat auf Mono- od. Biderivate des B.s (Th. Curtius u. G. M. Dedichen) **50**, 249; auf 1, 2, 4-Dinitrohalogen-B.e S. 257.

Benzolderivate, über das Verhalten einiger B. gegen nascirendes Brom (W. Vaubel) **49**, 540.

Benzolhydrazine, Synthesen von B. mittelst Hydrazinhydrat (Th. Curtius u. G. M. Dedichen) **50**, 241.

Benzolkern, der B. (W. Vaubel) **49**, 308; **50**, 58, 362. Berichtigung S. 480.

„Bis-Alkyliden-Basen" (A. Claus) **49**, 297.

Borneol, über Iso-B. (J. Bertram u. H. Walbaum) **49**, 1.

Brassidinsäure, Umwandlung der B. in Isoeruca- u. Erucasäure (N. Saytzeff) **50**, 65; Oxydation der B. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösng. (M. Joukowsky) **50**, 68.

Brechungsindices, Tafeln über Bestimmungen von B. betr. Studien über Tautomerie (J. Brühl) **50**, 140 ff.

Calorimetrische Untersuchungen (F. Stohmann). 30. Abhandlung: Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren (F. Stohmann, A. Kleber, H. Langbein und P. Offenhauer) **49**, 99; 31. Abhandlung: Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren u. Nitrile (F. Stohmann u. H. Langbein) **49**, 483; 32. Abhandlung: Ueb. den Wärmewerth des Glycogens (F. Stohmann u. R. Schmidt) **50**, 385; 33. Abhandlung: Ueb. den Wärmewerth der isomeren Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ u. $C_8H_8O_3$ (F. Stohmann u. H. Langbein) **50**, 388.

Camphen, über das Vorkommen des C.s in ätherischen Oelen (J. Bertram u. H. Walbaum) **49**, 15.

Campher, über die Constitution von Derivaten des C.s auf Grund physikalischer Constanten (J. W. Brühl) **50**, 209.

Chinazolin, über einige neue Synthesen von Diketo-Ch. (A. Stewart). Vorl. Mitth. **49**, 318; zur Bildung von Diketo-Ch.en aus substituirten Anthranilsäuren (W. Wielandt) **49**, 319.

Chinolin, zur Darstellung des Ch.'s (J. Walter) **49**, 549; über die Alkylat-Derivate des Iso-Ch. (A. Claus) **49**, 295; über p-Chlor-Ch. (A. Claus u. A. Schedler) **49**, 355; Sulfonirung des p-Chlor-Ch. S. 371; üb. p-Brom-Ch. (A. Claus) **49**, 525; über m-ana-Dibrom-Ch. (A. Claus u. A. Ammelburg) **50**, 29; über β-Brom- u. γ-Brom-Ch. (A. Claus u. H. Howitz) **50**, 232; Berichtigung hierzu S. 480.

Chlorchromsaures Kalium, z. Kenntniss des chl. K.s (G. Herfeldt) **50**, 93.

Chromoxyd, Notiz über ameisensaures Ch. (C. Haeusermann) **50**, 383.

Cyanäthyl, weitere Beiträge zur Kenntniss der Reductionsprodukte des starren α-Dichl.-C. (J. Tröger) **50**, 446; tripolymeres α-Monochlor-C. S. 446; Cyanurtriäthyl aus dem starren α-Dichlor-C. S. 449; Base $C_9H_{16}N_2$ aus dem starren α-Dichlor-C. S. 452.

Cyanessigester, Condensation von Aldehyden u. C. (C Bechert) **50**, 10.

Cyanessigäthylester, über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid u. seinen Homologen auf C. (F. Krückeberg) **49**, 321; Benzolazo-C. S. 323; Derivate des Benzolazo-C. S. 331; Einwirkung von homologen Diazosalzen auf C. S. 343.

Cyanide, über die Condensation von Aldehyden u. C.n (C. Bechert) **50**, 1.

Cyanurchlorid, über die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf C. (W. Kolb) **49**, 90.

Cyanurtriäthyl, Reduction d. starren α-Dichlor-C.s zu C. (J. Tröger) **50**, 449; Ueberführung des C.s in die Base $C_9H_{16}N_2$ S. 451.

Dampfdichtebestimmung, zur D. (C. Schall) **50**, 87.

Diamid, Metalldoppelsalze des D.s (Th. Curtius u. F. Schrader) **50**, 341; Derivate des D.s mit geschlossener Atomgruppirung (Th. Curtius) **50**, 508, 531.
Diammonium, Metalldoppelsalze des D.s (Th. Curtius u. F. Schrader) **50**, 311; Doppelsulfate des D.s S. 322; Doppelchloride des D. S. 331.
Diazobenzolchlorid, über die Einw. von D. u. seinen Homologen auf Cyanessigäthylester (F. Krückeberg) **49**, 321.
Diazobenzolimid, Einw. von Hydrazinhydrat auf D.e (Th. Curtius u. G. M. Dedichen) **50**, 250.
Diazobenzolkaliumsulfit, über die beiden isomeren Formen des D.s (A. Claus) **50**, 239.
Dichte, Tafeln über Dichtebestimmungen betr. Studien über Tautomerie (J. W. Brühl) **50**, 140 ff.
Diketochinazolin, über einige neue Synthesen von D. (A. Stewart). Vorl. Mitth. **49**, 318; zur Bildung von D.en aus substituirten Anthranilsäuren (W. Wielandt). Vorl. Mitth. **49**, 319.
Dinitrophenylhydrazin, Darstellung u. Derivate des D.s (Th. Curtius u. M. Dedichen) **50**, 257 ff.
Diphenylamin, über o-Oxy-D. (A. Deninger) **50**, 89.
Dispersionsconstanten, Tafeln über D. (J. W. Brühl) **50**, 144 ff.
Drehungsvermögen, über die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- u. D. chemischer Verbindungen u. über eine neue Bestimmungsmethode der specifisch. Drehung optisch activer Stoffe (J. Kanonnikoff) **49**, 137.

Elaïdinsäure, Umwandlung der E. in Isoöl- u. Oelsäure (J. Lebedeff) **50**, 61.
Enolverbindungen s. Tautomerie.
Erucasäure, über Iso-E. (P. Alexandroff u. N. Saytzeff) **49**, 58; Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruca- u. E. (N. Saytzeff) **50**, 65; über die Einwirkung von Natriumbisulfit u. schweflig. Säure auf E. (M., C. u. A. Saytzeff) **50**, 73; zur Frage nach der Constitution der E. (A. Saytzeff) **50**, 81.

Geraniol s. Reuniol.
Glukose s. Traubenzucker.
Glycerin, über invertirende Wirkungen des Gl.s (E. Donath) **49**, 546.
Glycogen, über den Wärmewerth des G.s (F. Stohmann u. R. Schmidt) **50**, 385.
Guanidinrhodanid, Anwendung des G. zur Synthese von Guanidinderivaten (A. Michael) **49**, 41.

Hendecatylglycerin, über das aus Allylmethylhexylcarbinol sich bildende H. (A. Bojanus) **49**, 52.
Heptylglycerin, über das aus Allylmethyläthylcarbinol sich bildende H. (N. Saytzeff) **49**, 49.
Hexamethylen, die physikalischen Constanten des H.s (J. W. Brühl) **49**, 242.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius) 1. Abhandl. **50**, 275; 2. Abhandl.: Ueber Benz-H. (G. Struve) **50**, 295.
Hydrazin, Nachweis von H. neben Hydroxylamin u. Ammoniak (Th. Curtius u. F. Schrader) **50**, 316.
Hydrazine, Synthesen von Benzol-H.n mittelst Hydrazinhydrat (Th. Curtius und G. M. Dedichen) **50**, 241.
Hydrazinhydrat, Verhalten des H.s in wässriger Lösung (Th. Curtius u. F. Schrader) **50**, 318; Einwirk. von H. auf Metalloxyde u. Metallsalzlösungen S. 320; H. u. Acetessigester (Th. Curtius) **50**, 510; H. u. Benzoylessigester S. 515; H. u. Acetylbernsteinsäureester S. 517; H. u. Diacetbernsteinsäureester S. 519; H. u. Lävulinsäureester S. 520; H. u. Benzoylisobernsteinsäureester S. 525; H. u. β-Benzoylpropionsäureester S. 529.

Isoborneol, über I. (J. Bertram u. H. Walbaum) **49**, 1.
Isoerucasäure, über I. (P. Alexandroff u. N. Saytzeff) **49**, 58.
Isomerie, über Stellungs-I. (J. W. Brühl) **50**, 146; Sättigungs-I. S. 153.

Jodoso- u. Jodoverbindungen, Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über J. (C. Willgerodt) **49**, 466.

Kaliumchlorochromat, zur Kenntniss des K.s (G. Herfeldt) **50**, 93.
Ketosäureester, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige β- und γ-K. (Th. Curtius) **50**, 508
Kohlenwasserstoffe, über die Oxydation einiger ungesättigter bromirter K. (von Hoessle) **49**, 403.
Kühler für Laboratorien (J. Walter) **49**, 44.

Laboratoriumsapparate, zwei neue L. (H. Lösner). Rührwerk **50**, 561; Wasserbad S. 562.
Lichtbrechungsvermögen, über die Beziehungen zwischen dem L. u. Drehungsvermögen chemischer Verbindungen u. über eine neue Bestimmungsmethode der spec. Drehung optisch-activer Stoffe (J. Kanonnikoff) **49**, 137.

Metallbasen, über complexe M. (N. Kurnakow). I. Metallverbindungen des Thiocarbamids **50**, 481.
Metalldoppelsalze, M. des Diammoniums u. D.s (Th. Curtius u. F. Schrader) **50**, 311.
Methyläthylpropyläthylenglycol, üb. M. (J. Panfiloff) **49**, 54.
Molekularvolumina, Tafeln über M. betr. Studien über Tautomerie (J. Brühl) **50**, 140 ff.

Naphtensäuren, über die isomeren Octo-N.n (Cyclohexanmethylcarbonsäure) (W. Markownikoff) **49**, 64; o-Methyl-N. S. 65; m-Octo-N. S 71; p-Methyl-N. S. 76; α-Octo-N. S. 81; Untersuchung der niedriger siedenden Aether natürlicher N. S. 88.
α-Naphtochinon, Condensation von Aldehyden mit α-N. (J. Wurgaft) **49**, 551.
α-Naphtohydrochinon, Condensation von Aldehyden mit α-N. (J. Wurgaft) **49**, 551.
Naphtolätherderivate, über N. (P. Heermann). Sulfonirung des α- u. β-Naphtoläthyläthers **49**, 130; zur Abhandlung „Ueber N. III" von P. Heermann (C. Duisberg) **49**, 320; Erwiderung hierauf (P. Heermann) S. 504.
Natriumacetessigsäureäther, über die Addition von N. zu den Aethern ungesättigter Säuren (A. Michael) **49**, 20.
Natriummalonsäureäther, über die Addition von N. zu den Aethern ungesättigter Säuren (A. Michael) **49**, 20: Addition von N. zu Acetylendicarbonsäureäther S 20; zu Phenylpropiolsäureäther S. 22; zu Benzalaceton S. 23.
Natriummalonsäureäthylester, über die Einw. von N. auf Cyanurchlorid (W. Kolb) **49**, 90.
Nitrile, über die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger N. (F. Stohmann u. H. Langbein) **49**, 483; über synthetische Versuche mittelst Natrium u. N.n (R. Walther) **50**, 91; über Tribromaceto-N. u. einige Abkömmlinge des polymeren Trichloraceto-N.s (C. Broche) **50**, 97; Einw. von Hydrazinhydrat auf N. (Th. Curtius u. M. Dedichen) **50**, 253.
Nitroverbindungen, über die Reduction aromatischer N. (H. Lösner) **50**, 563.
Nomenclatur, zur N. der organischen Chemie (E. Seelig) **49**, 407.

Octonaphtensäuren, über die isomeren O. (Cyclohexanmethylcarbonsäure) (W. Markownikoff) **49**, 64.
Oele, ätherische, über das Vorkommen von Camphen in ä. Oe.n (J. Bertram u. H. Walbaum) **49**, 15.
Oelsäure, Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- u. Oe. (J. Lebedeff) **50**, 61; über die Einwirk. v. Natriumbisulfit u. schwefl. Säure auf Oe. (M., C. u. A. Saytzeff) **50**, 73; zur Frage nach der Constitution der Oe. (A. Saytzeff) **50**, 81.
p-Oxybenzoësäuremethylester, Notiz üb. den p-O. (von Hoessle) **49**, 501.
Oxybenzylalkohole, Synthese von O.n (L. Lederer). Vorl. Mitth. **50**, 225.
Oxybrassidinsäure, über die Formel der sog. O. (Ketobehensäure) (M. Fileti) **49**, 200.
Oxymethylenverbindungen, über die Constitution von O. auf Grund der physikalischen Constanten (J. W. Brühl) **50**, 204.

Phenolalkohole, eine neue Synthese von Ph. (L. Lederer). Vorl. Mitth. **50**, 223.
Phenylisoxazolonimid, über Ph. (R.

von Rothenburg) 50, 231; Notiz über Ph. (E. von Meyer) 49, 504.
Phenylpropiolsäureäther, Addition von Ph. zu Natriummalonsäureäther (A. Michael) 49, 22.
Platinverbindungen, Pl. d. Thiocarbamids (N. Kurnakow) 50, 483.
Pyrazine, über P. (C. Stoehr) 49, 392; Methyl-P. S. 397; Salze des P.s S. 397.
Pyrazolin, üb. das P. u. einige seiner Derivate (F. Wirsing) 50, 531.
Pyrazolon, über P. u. Iso-P. (R. von Rothenburg) 50, 227; Salze u. Derivate des (3)-Methyl-P. (Th. Curtius) 50, 510; (3)-Phenyl-P. S. 515; (3)-Methyl-(4)-P.-essigester S. 517; (4)-Bis-(3)-Methyl-P. S. 519.
Pyridazolon, (3)-Methyl-P. (Th. Curtius) 50, 524; (3)-Phenyl-P.-(5)-carbonester S. 525; (3)-Phenyl-P. S. 529.
Pyrotritarsäure, über die Constitution der P. auf Grund physikal. Constanten (J. W. Brühl) 50, 215.

Quecksilberchlorür, über das Molekulargewicht des G.s (M. Fileti) 50, 222.

Refractionsconstanten, Tafeln üb. R. (J. W. Brühl) 50, 144 ff.
Resedawurzelöl, üb. das R. (J. Bertram u. H. Walbaum) 50, 555; R. identisch mit Phenyläthylsenföl S. 558.
Reuniol, R., ein neuer Terpenalkohol (A. Hesse) 50, 472.
Rhodinol s. Reuniol.
Ringbildung, Beiträge zur Kenntn. der R. bei organ. stickstoffhaltigen Verbindung. (A. Michael) 49, 26.
Rosenöl, zur Kenntniss des R.s (J. Bertram u. C. Gildemeister) 49, 185. S. a. Reuniol.

Säuren, über den Wärmewerth der isomeren S. von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2$ u. $C_8H_8O_2$ (F. Stohmann u. H. Langbein) 50, 388.
Säuren, aliphatische, üb. den Wärmewerth der a. S. (F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein u. P. Offenhauer) 49, 99.
Säuren, ungesättigte, über die Addition von Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäther zu den Aethern unges. S. (A. Michael) 49, 20.
Schmelzpunkte, Regelmässigkeiten von Schm.n (G. Cohn) 50, 38.
Schwefelwasserstoff, Verhalten des Sch.s gegen Sulfonverbindungen, Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von d. Natur des Lösungsmittels (R. Otto) 49, 378.
Senföl, Phenyläthyl-S. identisch mit Resedawurzelöl (J. Bertram u. H. Walbaum) 50, 558.
Siedepunkte, Regelmässigkeiten von S. (G. Cohn) 50, 38.
Spectrometrische Untersuchungen, als Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols (J. W. Brühl) 49, 249.
Stereochemie, die sogen. St. des Stickstoffs u. J. H. van't Hoff (A. Claus) 50, 567.
Stereochemisches (Seelig) 49, 131.
Stereoisomerie, über St. u. die sogen. stereochem. Isomerie (A. Claus) 49, 445.
Stickstoff, Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen (A. Michael) 49, 26; über das Verhalten einiger St.-haltig. Kerne gegen nascirendes Brom (W. Vaubel) 50, 367; die sogen. Stereochemie des St. u. J. H. van't Hoff (A. Claus) 50, 567.
Suberon, Untersuchung des S.s (W. Markownikoff) 49, 409.
Sulfonverbindungen, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen S.; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels (R. Otto) 49, 378.

Tautomerie, Studien über T. (J. W. Brühl) 50, 119.
Thermochemische Untersuchungen, als Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols (J. W. Brühl) 49, 260. Berichtigung hierzu S. 508.
Thiocarbamid, Metallverbindungen des Th.s (H. Kurnakow) 50, 481; Platinverbindungen des Th.s S. 483; Verbindungen der substituirten Th.e S. 498; Salze gemischter Basen S. 501.
Thioharnstoff s. Thiocarbamid.
Traubenzucker, zur Constitution der

Anilinverbindungen der Glukose (S. Marchlewki) **50**, 95.
Tribromacetonitril, Darstellung u. Eigenschaften des T.s (C. Broche) **50**, 100; Darstellung des polymeren T.s S. 102; Einw. von Ammoniak auf p. T. S. 105; Einw. von Methylamin auf p. T. S. 107; Einw. Anilin auf p. T. S. 109; Einw. von Phenylhydrazin auf p. T. S. 111; Einw. von salpetriger Säure auf p. T. S. 115.
Trichloracetonitril, Einwirkung von Anilin auf polym. T. (C. Broche) **50**, 111; Einw. von Phenylhydrazin auf polym. T. S. 114; Einw. von salpetriger Säure auf die Monamide des p. T. S. 115.
Trimethylen, über die Produkte der Einwirk. des Chlors auf T. (G. Gustavson) **50**, 380.
Trinitrophenylhydrazin, Darstellung u. Derivate des T.s (Th. Curtius u. M. Dedichen) **50**, 271.
Triphenylmethan-Farbstoffe, z. Constitution der T. Geschichtliche Berichtigung (A. Rosenstiel) **49**, 317; über das Verhalten der T. gegen nascirendes Brom (W. Vaubel) **50**, 347; Beitrag zur Kenntn. d. T. (Derselbe) **50**, 351.

Undekadion, über das 2,3-U. (M. Fileti u. G. Ponzio) **50**, 370.

Vacuum, über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren (C. Schall) **50**, 87.
Volumetrische Untersuchungen, als Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols (J. W. Brühl) **49**, 249.

Wismuth, über das Atomgewicht des W.s (R. Schneider) **50**, 461.

Autorenregister.

Alexandroff, P., u. N. Saytzeff, über Isoerucasäure **49**, 58.
Ammelburg, A., s. A. Claus u. A. Ammelburg.

Baldracco, G., über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester **49**, 196; s. a. M. Fileti u. G. Baldracco.
Bechert, C., über die Condensation von Aldehyden u. Cyaniden **50**, 1.
Bertram, J., u. E. Gildemeister, zur Kenntniss des Rosenöls **59**, 185.
Bertram, J., u. H. Walbaum, über Isoborneol **49**, 1; über das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen **49**, 15; über das Resedawurzelöl **50**, 555.
Bojanus, A., über Allylmethylhexylcarbinol u. das daraus sich bildende Hendecatylglycerin **49**, 52.
Broche, C., über Tribromacetonitril u. einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils **50**, 97.
Brühl, J. W., neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols **49**, 201; Berichtigung hierzu S. 503; Studien über Tautomerie **50**, 119.

Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. **49**, 295, 355, 445, 466, 505, 525; **50**, 29, 232, 239, 567.
Claus, A., über Stereoisomerie u. die sog. stereochemische Isomerie **49**, 445; über die Constitution des Benzols **49**, 505; über die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits **50**, 239; die sog. Stereochemie des Stickstoffs u. J. H. van't Hoff **50**, 567.
Claus, A., u. A. Ammelburg, üb. m-ana-Dibromchinolin **50**, 29.
Claus, A., u. H. Howitz, über β-Bromchinolin u. γ-Bromchinolin **50**, 232; Berichtig. hierzu **50**, 480.
Claus, A., u. K. Reinhard, über p-Bromchinolin **49**, 525.
Claus, A., u. A. Schedler, über p-Chlorchinolin **49**, 355.
Cohn, G., Regelmässigkeiten von Siede- u. Schmelzpunkten **50**, 38.
Curtius, Th., Hydrazide u. Azide organischer Säuren **50**, 275, 295; Derivade des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung **50**, 508, 531.
Curtius, Th., u. G. M. Dedichen, Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat **50**, 241.
Curtius, Th., u. F. Schrader, Metalldoppelsalze des Diamoniums u. Diamids **50**, 311.

Dedichen, G. M., s. Th. Curtius u. G. M. Dedichen.
Deninger, A., über o-Oxydiphenylamin **50**, 89; über Darstellung von Benzoësäureanhydrid **50**, 479.
Donath, E., über invertirende Wirkungen des Glycerins **50**, 546.
Duisberg, C., zur Abhandlung „Ueber Naphtolätherderivate III" von P. Heermann **49**, 320.

Fileti, M., über die Formel der sog. Oxybrassidinsäure (Ketobehensäure) **49**, 200; über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs **50**, 222.
Fileti, M., u. G. Baldracco, über die Constitution der Oxybehensäure (Ketobehensäure) **50**, 378.
Fileti, M., u. G. Ponzio, über das 2, 3-Undekadion **50**, 370.
Finckh, J., u. M. Schwimmer, über Abkömmlinge des Auramins **50**, 401.

Gildemeister, E., s. J. Bertram u. E. Gildemeister.
Gustavson, G., über die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen **50**, 380.

Haeussermann, C., Notiz üb. das ameisensaure Chromoxyd **50**, 383.
Heermann, P., über Naphtolätherderivate (III.). Sulfonirung des α- u. β-Naphtoläthyläthers **49**, 130; Herrn C. Duisberg zur Erwiderung **49**, 504.
Herfeldt, G., zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums **50**, 93.
Hesse, A., Reuniol, ein neuer Terpenalkohol **50**, 472.
Hoessle, C. H. von, über die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe **49**, 403; Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester **49**, 501.
Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.

Joukowsky, M., Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung **50**, 68.

Kanonnikoff, J., über die Beziehungen zwischen den Lichtbrechungs- u. Drehungsvermögen chemischer Verbindungen u. über eine neue Bestimmungsmethode der spec. Drehung optisch activer Stoffe **49**, 137.
Kleber, Cl., s. Stohmann, Kleber, Langbein u. Offenhauer.
Kolb, W., über die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid **49**, 90.
Krückeberg, Fr., über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid u. seinen Homologen auf Cyanessigäthylester **49**, 321.
Kurnakow, N., über complexe Metallbasen **50**, 481.

Langbein, H., s. F. Stohmann u. H. Langbein; sowie Stohmann, Kleber, Langbein u. Offenhauer.
Lebedeff, J., Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- u. Oelsäure **50**, 61.
Lederer, L., eine neue Synthese von Phenolalkoholen. Vorl. Mitth. **50**, 223.
Lösner, H., zwei neue Laboratoriumsapparate **50**, 561; über die Reduction aromatischer Nitroverbindungen **50**, 563.

Marchlewski, L., zur Constitution der Anilinverbindung der Glukose **50**, 95.
Markownikoff, W., über die isomeren Octonaphtensäuren (Cyclohexanmethylcarbonsäuren) **49**, 64; Untersuchung d. Suberons **49**, 409.
Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von M. **49**, 321, 403, 501, 504, 551; **50**, 1, 89, 91, 93, 480.
Meyer, E. von, Notiz über Phenylisoxazolonimid **59**, 504.
Michael, A., über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren **49**, 20; Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen stickstoffhaltigen Verbindungen **49**, 26.

Offenhauer, P., s. Stohmann, Kleber, Langbein u. Offenhauer.
Otto, R., Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels **49**, 54.

Panfiloff, J., über Methyläthylpropyläthylenglycol **49**, 54.
Ponzio, G., s. M. Fileti u. G. Ponzio.

Reinhard, K., s. A. Claus u. K. Reinhard.
Rosenstiehl, A., zur Constitution der Triphenylmethan-Farbstoffe (Geschichtl. Berichtigung) **49**, 317.
Rothenburg, R. von, Pyrazolon u. Isopyrazolon **50**, 227; über Phenylisoxalonimid **50**, 231.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von A. S. zu Kasan **49**, 49, 52, 54, 58; **50**, 61, 63, 68, 71, 73, 81.
Saytzeff, A., zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erucasäure u. der mit ihnen isomeren Säuren **50**, 81.
Saytzeff, M., C. u. A., über die Einwirkung von Natriumbisulfit u. schwefliger Säure auf Oel- u. Erucasäure **50**, 73.
Saytzeff, N., über Allylmethyläthylcarbinol u. das daraus sich bildende Heptylglycerin **49**, 49; Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruca- u. Erucasäure **50**, 65; s. a. P. Alexandroff u. N. Saytzeff.
Schall, C., zur Dampfdichtebestimmung u. über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren **50**, 87.
Schedler, A., s. A. Claus u. A. Schedler.
Schmidt, R., s. F. Stohmann u. R. Schmidt.
Schneider, R., über das Atomgewicht des Wismuths **50**, 461.
Schrader, F., s. Th. Curtius u. F. Schrader.
Schwimmer, M., s. J. Finckh u. M. Schwimmer.
Seelig, E., Stereochemisches **49**, 134; zur Nomenclatur der organischen Chemie **49**, 407.
Stewart, A., über einige neue Synthesen von Diketochinazolin (Vorl. Mitth.) **49**, 318.
Stoehr, C., Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel **49**, 392, 241, 275, 295, 311; **50**, 508, 531.
Stoehr, C., über Pyrazine; zugleich eine Antwort auf die Bemerkungen von L. Wolff in den Berliner Berichten. 3. Abhandl. **49**, 392.
Stohmann, F., Cl. Kleber, H. Langbein u. P. Offenhauer, über den Wärmewerth der aliphatischen Säuren **49**, 99.
Stohmann, F., u. H. Langbein, über die thermischen Vorgänge bei der Bildung einig. Aminsäuren und Nitrile **49**, 483; über den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ u. $C_8H_8O_3$ **50**, 388.
Stohmann, F., u. R. Schmidt, üb. den Wärmew. d. Glycogens **50**, 385.
Struve, G., üb. Benzhydraz. **50**, 295.

Talanzeff, S., zur Geschichte der Behensäure **50**, 71.
Troeger, J., weitere Beiträge zur Kenntniss der Reductionsproducte des starren α-Dichlorcyanäthyls **50**, 446.

Vaubel, W., der Benzolkern **49**, 308; **50**, 58, 362; über das Verhalten einig. Benzolderivate gegen nascirendes Brom **49**, 540; über das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom **50**, 347; Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe **50**, 351; über das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom **50**, 367.

Walbaum, H., s. J. Bertram u. H. Walbaum.
Walter, J., Kühler für Laboratorien **49**, 44; zur Darstellung des Chinolins **49**, 549.
Walther, R., über synthetische Versuche mittelst Natrium u. Nitrilen **50**, 91.
Weddige, Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. W. **50**, 97.
Wielandt, W., zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten Anthranilsäuren (Vorl. Mitth.) **49**, 319.
Willgerodt, C., Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- u. Jodoverbindung. **49**, 466.
Wirsing, F., über das Pyrazolin u. einige seiner Derivate **50**, 531.
Wurgaft, J., Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon u. α-Naphtochinon (Vorl. Mitth.) **49**, 551.

DÜREN, Datum des Poststempels.
Rheinland.

P. P.

Neben den 1883 von uns zuerst in den Handel gebrachten mit *HCl* und *HFl* behandelten Filtern **No. 589 Weissband** (mittelweich, rasch filtrirend) und **No. 589 Schwarzband** (sehr weich und sehr rasch filtrirend) fertigen wir jetzt zwei neue Marken:

No. 589 Blauband

und

No. 589 Gelbband.

Die Marke **No. 589 Blauband** ist aus besonders dichtem und festem Stoff hergestellt. Diese Filter filtriren daher schwerer als No. 589 Weissband und halten infolge der eigenen Stoffmischung **die allerfeinsten Trübungen und Niederschläge unbedingt zurück.**

Um damit dennoch rasch arbeiten zu können, ist deren Verwendung als Faltenfilter, oder bei glatten Filtern eine Saugevorrichtung zu empfehlen.

Die Marke **No. 589 Gelbband** entspricht in Bezug auf Structur und Filtrirfähigkeit unserer Marke No. 589 Weissband, ist aber nach der Behandlung mit *HCl* und *HFl* noch mit Aether behandelt, um die in jeder Faser enthaltenen Spuren von harzigen und fettigen Substanzen zu beseitigen.

Hochachtungsvoll

Carl Schleicher & Schüll

Fabrikanten von Filtrirpapieren.

DUREN, Datum des Poststempels.
Rheinland.

P. P.

Neben den 1883 von uns zuerst in den Handel gebrachten mit WC und WF behandelten Filtern No. 589 Weissband (mittelweich, rasch filtrierend) und No. 589 Schwarzband (sehr weich und sehr rasch filtrierend) fertigen wir jetzt zwei neue Marken:

No. 589 Blauband

und

No. 589 Gelbband.

Die Marke No. 589 Blauband ist aus besonders dichtem und festem Stoff hergestellt. Diese Filter filtrieren daher schwerer als No. 589 Weissband und halten infolge der eigenen Stoffmischung die allerfeinsten Trübungen und Niederschläge unbedingt zurück.

Um damit dennoch rasch arbeiten zu können, ist deren Verwendung als Faltenfilter, oder bei glatten Filtern eine Saugevorrichtung zu empfehlen.

Die Marke No. 589 Gelbband entspricht in Bezug auf Struktur und Filtrirfähigkeit unserer Marke No. 589 Weissband, ist aber nach der Behandlung mit WC und WF noch mit Aether behandelt, um die in jeder Faser enthaltenen Spuren von harzigen und fettigen Substanzen zu beseitigen.

Hochachtungsvoll

Carl Schleicher & Schüll

Fabrikanten von Filtrirpapieren.